

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUS DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: DIE MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

## PCT

An

BASF AG  
Patentabteilung ZDX - C 6  
D-67056 LUDWIGSHAFEN  
ALLEMAGNE

Patentabteilung  
11 JULI 1995

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG  
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN  
PRÜFUNGSBERICHTS

(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum  
(Tag/Monat/Jahr)

11.07.95

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts  
0050/43997

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/ 01141

Internationales Anmeldedatum  
(Tag/Monat/Jahr)

13/04/1994

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)

23/04/1993

Anmelder

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.
4. **ERINNERUNG**  
Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro mit Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu dem maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen  
Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt  
D-80298 München  
Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d  
Fax: (+49-89) 2399-4465

Bevollmächtigter Bediensteter

A. Goetler

Tel.

placed by Article 31  
Rec'd on 19 Oct 95

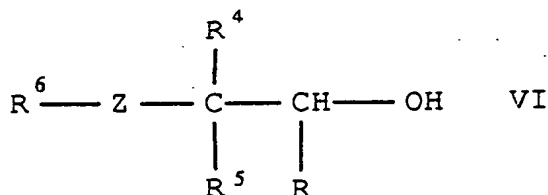
41

phenyl which may be substituted by one to five halogen atoms or one to three of the following radicals: nitro, cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-haloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-haloalkoxy or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylthio.

- 5
3. A 3-arylcarboxylic acid derivative of the formula I as claimed in claim 1, in which R<sup>4</sup> is phenyl which may be substituted as stated in claim 1 and the remaining substituents have the meanings stated in claim 1.
- 10
4. A 3-arylcarboxylic acid derivative of the formula I as claimed in claim 1, in which Z is oxygen, R<sup>4</sup> is phenyl which may be substituted as stated in claim 1, R<sup>5</sup> is methyl, X is CH, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are each methoxy and Y, R<sup>1</sup> and R<sup>6</sup> have the meanings stated in claim 1.
- 15
5. A 3-hetarylcarboxylic acid derivative of the formula I as claimed in claim 1, in which R<sup>4</sup> is a five- or six-membered heteroaromatic structure as claimed in claim 1 and the remaining substituents have the meanings stated in claim 1.
- 20
6. A 3-hetarylcarboxylic acid derivative of the formula I as claimed in claim 1, in which Z is oxygen, R<sup>4</sup> is a five- or six-membered heteroaromatic structure as claimed in claim 1, R<sup>5</sup> is methyl, X is CH, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are methoxy and Y, R<sup>1</sup> and R<sup>6</sup> have the meanings stated in claim 1.
- 25
7. A herbicide containing a compound of the formula I as claimed in claim 1 and conventional inert additives.
- 30
8. A method for controlling undesirable plant growth, wherein a herbicidal amount of a compound of the formula I as claimed in claim 1 is allowed to act on the plants or on their habitat.
- 35
9. An agent for influencing plant growth, containing a compound of the formula I as claimed in claim 1 and conventional inert additives.
- 40
10. A method for regulating plant growth, wherein a bioregulatory amount of a compound of the formula I as claimed in claim 1 is allowed to act on the plants or on their habitat.
- 45
11. A 3-(het)arylcarboxylic acid derivative of the formula VI

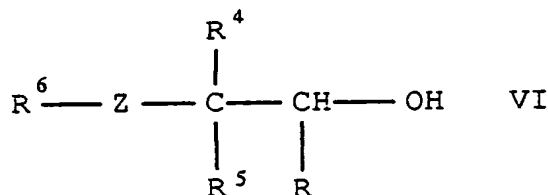
10. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man eine bioregulatorisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.

11. 3-(Het)arylcarbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI,

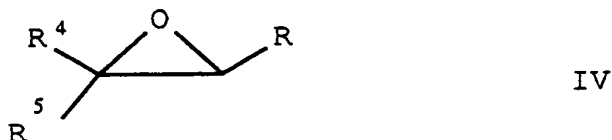


in der R, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben mit der Maßgabe, daß R<sup>6</sup> nicht unsubstituiertes Alkyl bedeutet, wenn R<sup>4</sup> unsubstituiertes Phenyl oder 4-Isobutylphenyl, Z Sauerstoff und R<sup>5</sup> gleichzeitig Methyl oder Wasserstoff bedeutet.

12. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)arylcarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel VI,



dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide der allgemeinen Formel IV,



in der R, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit Verbindungen der Formel V,



in der R<sup>6</sup> und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben mit der Maßgabe, daß R<sup>6</sup> nicht unsubstituiertes Alkyl bedeutet, wenn R<sup>4</sup> unsubstituiertes Phenyl oder 4-Isobutylphenyl, Z Sauerstoff und R<sup>5</sup> gleichzeitig Methyl oder Wasserstoff bedeutet, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel und/oder unter Zusatz eines geeigneten Katalysators, zur Reaktion bringt.

GEÄNDERTES BLATT

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

---

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

Die Dokumente D1-D4 wurden in der Beschreibung nicht angegeben; auch der darin enthaltene einschlägige Stand der Technik wurde nicht kurz umrissen. Die Erfordernisse der Regel 5.1(a)(ii) PCT sind somit nicht erfüllt.

Beschreibung beschrieben.

Die Anmeldungsverbindung (2.2) unterscheidet sich von der Vergleichssubstanz aus D6 nur dadurch, daß die Gruppe  $R^6$  eine Benzylgruppe darstellt.

Diese Vergleichsversuche zeigen eine Erfinderische Tätigkeit für einen Teil der beanspruchten Verbindungen.

Mit dem Brief vom 22/02/1995 hat der Anmelder weitere Vergleichsversuche eingereicht. Diese Vergleichsversuche zeigen eine Erfinderische Tätigkeit für Verbindungen der Formel (I) in denen  $R^4$  ein fünf- oder sechsgliedriger Heteromat ... darstellt. Deshalb sind Ansprüche 5 und 6 als erfinderisch anzusehen.

Die Vergleichsversuche sind jedoch nicht repräsentativ für die ganze Breite des Anspruchs 1, da dies Verbindungen umfaßt, die andere Unterscheidungsmerkmale besitzen.

Es scheint keine Erfinderische Tätigkeit für Ansprüche 1-4, 7-14 vorzuliegen.

Verbindungen der Formel I unterscheiden sich von den Verbindungen aus D4, D5 und D7 durch die Gruppe  $R^4$ .

D6 unterscheidet sich von Verbindungen der Formel I durch den "Disclaimer"

Verbindungen der Formel (VI) sind neu gegenüber aus D1-D3 bekannten Verbindungen aufgrund des Disclaimer und gegenüber Verbindungen aus D4 durch den Rest  $R^4$ .

Die Ansprüche scheinen deshalb neu zu sein.

#### **Erfinderische Tätigkeit**

D6 wird als nächstliegender Stand der Technik angesehen, da dieses Dokument sehr ähnliche herbizid wirksame Verbindungen offenbart. Die vorliegende Anmeldung unterscheidet sich von dem Gegenstand von D1 nur durch den "Disclaimer", daß  $R^6$  unsubstituiertes  $C_1$ - $C_4$  Alkyl bedeutet wenn  $R^4$  unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig  $R^5$  Methyl oder Wasserstoff bedeuten.

Aufgrund des geringfügigen Strukturunterschieds zwischen den Verbindungen der Anmeldung und den in D6 offenbarten sind dürften sich dem Fachman die anmeldungsgemäßen Homologen als naheliegende Alternative zu den Verbindungen aus D6 anbieten.

Die der Anmeldung zugrundeliegende Aufgabe wäre somit so zu formulieren, daß es gilt, weitere Carbonsäurederivate bereitzustellen, die sich gegenüber nächstvergleichbaren Verbindungen des Standes der Technik als überraschend besser erweisen.

Der Anmelder hat Vergleichsversuche auf Seiten 33-35 der

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erläuterungen zur Stützung dieser Feststellung

1. FESTSTELLUNG

|                           |                           |      |
|---------------------------|---------------------------|------|
| Neuheit                   | Ansprüche 1-14 _____      | JA   |
|                           | Ansprüche _____           | NEIN |
| Erfinderische Tätigkeit   | Ansprüche 5, 6 _____      | JA   |
|                           | Ansprüche 1-4, 7-14 _____ | NEIN |
| Gewerbliche Anwendbarkeit | Ansprüche 1-14 _____      | JA   |
|                           | Ansprüche _____           | NEIN |

2. UNTERLAGEN UND ERLÄUTERUNGEN

Die folgenden im Recherchenbericht zitierten Dokumente sind in diesem Bericht berücksichtigt worden:

- D1= BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, Bd. 49, Nr. 1, Januar 1976, Seiten 341-342  
D2= AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL CHEMISTRY, Bd. 40, Nr. 5, Mai 1976, Seiten 993-1000  
D3= CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 85, no. 5, 2. August 1976, abstract no. 32649q, Seite 364; & JP,A,7 604 135  
D4= CHEMICAL ABSTRACTS, vol.119, no. 13, 27. September 1993, 139254e, Seite 883; & JP,A,04 356 470  
D5= EP,A,0 481 512  
D6= EP,A,0 409 368  
D7= EP,A,0 517 215

Neuheit

Anspruch 1

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.)

☐ der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung.

☒ der Beschreibung, Seite/n 1-35 \_\_\_\_\_, in der ursprünglich eingereichten Fassung.

Seite/n \_\_\_\_\_, eingereicht mit dem Antrag.

Seite/n \_\_\_\_\_, eingereicht mit Schreiben vom \_\_\_\_\_.

Seite/n \_\_\_\_\_, eingereicht mit Schreiben vom \_\_\_\_\_.

☒ der Ansprüche, Nr. 1-9, 13, 14 \_\_\_\_\_, in der ursprünglich eingereichten Fassung.

Nr. \_\_\_\_\_, in der nach Artikel 19 geänderten Fassung.

Nr. \_\_\_\_\_, eingereicht mit dem Antrag.

Nr. 10, 11, 12 \_\_\_\_\_, eingereicht mit Schreiben vom 22/02/95.

Nr. \_\_\_\_\_, eingereicht mit Schreiben vom \_\_\_\_\_.

☐ der Zeichnungen, Blatt/Abb. \_\_\_\_\_, in der ursprünglich eingereichten Fassung.

Blatt/Abb. \_\_\_\_\_, eingereicht mit dem Antrag.

Blatt/Abb. \_\_\_\_\_, eingereicht mit Schreiben  
vom \_\_\_\_\_.

Blatt/Abb. \_\_\_\_\_, eingereicht mit Schreiben  
vom \_\_\_\_\_.

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

☐ Beschreibung: Seite \_\_\_\_\_.

☐ Ansprüche: Nr. \_\_\_\_\_.

☐ Zeichnungen: Blatt/Abb. \_\_\_\_\_.

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

|  |   |   |
|--|---|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts<br><b>0050/43997</b> | <b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5. |   |
| Internationales Aktenzeichen:<br><b>PCT/EP 94/01141</b>      | Internationales Anmeldedatum<br>(Tag/Monat/Jahr)<br><b>13/04/94</b>   | (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)<br><b>23/04/93</b> |
| Anmelder:<br><b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>           |   |   |

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
2. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).
3. ☐ In der internationalen Anmeldung ist ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt.
 

☐ das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde.  
☐ das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde;  
☐ dem jedoch keine Erklärung beigelegt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.  
☐ das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung
 

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.  
☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung
 

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.  
☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:
 

Abb. Nr. \_\_\_\_\_ ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen ☐ keine der Abb.  
☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.  
☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 1/1994/01141

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 85, no. 5,<br>2 August 1976, Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 32649q,<br>page 364 ;<br>see abstract<br>& JP,A,7 604 135 (HASEGAWA CO LTD) 14<br>January 1976<br>---   | 11,12                 |
| X          | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 13,<br>27 September 1993, Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 139254e,<br>page 883 ;<br>cited in the application<br>see abstract<br>& JP,A,04 356 470 (UBE INDUSTRIES LTD) 10<br>December 1992<br>--- | 1-12                  |
| A          | EP,A,0 481 512 (UBE INDUSTRIES LTD) 22<br>April 1992<br>cited in the application<br>see claims<br>---   | 1-10                  |
| A          | EP,A,0 409 368 (SCHERING<br>AKTIENGESELLSCHAFT) 23 January 1991<br>cited in the application<br>see claims<br>---  | 1-10                  |
| A          | EP,A,0 517 215 (UBE INDUSTRIES LTD) 9<br>December 1992<br>cited in the application<br>see claims<br>-----   | 1-10                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 94/01141

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C07D239/60 C07D251/30 C07D409/12 C07D401/12 C07D405/12  
 A01N43/54 A01N43/66 C07C69/734

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN<br>vol. 49, no. 1, January 1976, TOKYO JP<br>pages 341 - 342<br>VO VAN CHUNG ET AL 'Photochemical reaction<br>of ethyl 3-methyl-3-phenylglycidate in<br>methanol and ether solvents'<br>see the whole document<br>---                             | 11,12                 |
| X          | AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL CHEMISTRY<br>vol. 40, no. 5, May 1976, TOKYO JP<br>pages 993 - 1000<br>KATSURA KOGURE ET AL 'On the<br>stereochemistry of ring opening of<br>beta-aryl-beta methylglycidic ester by<br>acids'<br>siehe Seite 995,999,Verbindungen 12a und<br>12b<br>---<br>-/-- | 11,12                 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 1994

Date of mailing of the international search report

18. 07. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Henry, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

Information on patent family members

PCT/EP 94/01141

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| JP-A-7604135                              |                     | NONE                       |                     |
| JP-A-04356470                             | 10-12-92            | NONE                       |                     |
| EP-A-0481512                              | 22-04-92            | AU-A- 8597791              | 30-04-92            |
|   |                     | JP-A- 5125058              | 21-05-93            |
|   |                     | US-A- 5178663              | 12-01-93            |
| EP-A-0409368                              | 23-01-91            | DE-A- 3924259              | 31-01-91            |
|   |                     | DE-A- 4009481              | 26-09-91            |
|   |                     | AU-B- 638261               | 24-06-93            |
|   |                     | AU-A- 5909690              | 24-01-91            |
|   |                     | CA-A- 2021486              | 20-01-91            |
|   |                     | CN-A- 1048852              | 30-01-91            |
|   |                     | EP-A- 0409369              | 23-01-91            |
|   |                     | JP-A- 3135963              | 10-06-91            |
|   |                     | US-A- 5270289              | 14-12-93            |
| EP-A-0517215                              | 09-12-92            | JP-A- 4360887              | 14-12-92            |
|   |                     | CN-A- 1067651              | 06-01-93            |
|   |                     | JP-A- 5148242              | 15-06-93            |
|   |                     | JP-A- 5148245              | 15-06-93            |
|   |                     | JP-A- 5208962              | 20-08-93            |

**PCT**

**NOTIFICATION OF ELECTION**

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
Washington, D.C.

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

10 November 1994 (10.11.94)

International application No.:

PCT/EP94/01141

Applicant's or agent's file reference:

0050/43997

International filing date:

13 April 1994 (13.04.94)

Priority date:

23 April 1993 (23.04.93)

Applicant:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒

in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

13 August 1994 (13.08.94)

☐

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 730.91.11

# PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

### NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
Washington, D.C.

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

03 October 1994 (03.10.94)

International application No.:

PCT/EP94/01141

Applicant's or agent's file reference:

0050/43997

International filing date:

13 April 1994 (13.04.94)

Priority date:

23 April 1993 (23.04.93)

Applicant:

BAUMANN, Ernst et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

13 August 1994 (13.08.94)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

A. Bardini

Telephone No.: (41-22) 730.91.11

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
DOCUMENT TRANSMITTED

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Washington D.C. 20231  
United States of America

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

26 July 1995 (26.07.95)

International application No.

PCT/EP94/01141

International filing date (day/month/year)

13 April 1994 (13.04.94)

Applicant

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

\_\_\_\_\_ copy of the international preliminary examination report and annexes (Article 36(3)(a))

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

P. Asseff

Telephone No.: (41-22) 730.91.11

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|   |    |  |
|---|----|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :<br>C07D 239/60, 251/30, 409/12, 401/12,<br>405/12, A01N 43/54, 43/66, C07C 69/734 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/25442<br><br>(43) Internationales<br>Veröffentlichungsdatum: 10. November 1994 (10.11.94) |
|---|----|--|

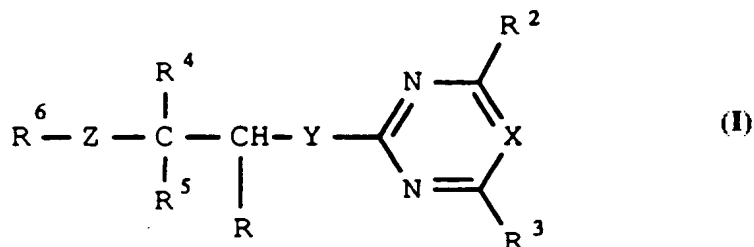
|   |   |
|---|---|
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01141</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. April 1994 (13.04.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:<br/>P 43 13 412.2 23. April 1993 (23.04.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUMANN, Ernst [DE/DE]; Falkenstrasse 6a, D-67373 Dudenhofen (DE). RHEINHEIMER, Joachim [DE/DE]; Merziger Strasse 24, D-67063 Ludwigshafen (DE). VOGELBACHER, Uwe, Josef [DE/DE]; Niedererdstrasse 56, D-67071 Ludwigshafen (DE). BRATZ, Matthias [DE/DE]; Schwabsgasse 2, D-67346 Speyer (DE). THEOBALD, Hans [DE/DE]; Queichstrasse 6, D-67117 Limburgerhof (DE). GERBER, Matthias [DE/DE]; Brandenburger Strasse 24, D-67117 Limburgerhof (DE). WESTPHALEN, Karl-Otto [DE/DE]; Mausbergweg 58, D-67346 Speyer (DE). WALTER, Helmut [DE/DE]; Gruenstadter Strasse 82, D-67283 Obrigheim (DE). RADEMACHER, Wilhelm [DE/DE]; Austrasse 1, D-67117 Limburgerhof (DE).</p> | <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht<br/>Mit internationalem Recherchenbericht.</p> |
|---|---|

(54) Title: 3-(HETERO)ARYL CARBOXYLIC ACID DERIVATIVES, METHODS OF PREPARING THEM AND INTERMEDIATES USED IN THEIR PREPARATION

(54) Bezeichnung: 3-(HET)ARYL-CARBONSÄUREDERIVATE, VERFAHREN UND ZWISCHENPRODUKTE ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention concerns 3-(Hetero)aryl carboxylic acid derivatives of formula (I) in which R is a formyl group, a CO<sub>2</sub>H group or a group which can be hydrolysed to give a COOH group and the other substituents are as follows: R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy or alkylthio; X is nitrogen or CR<sup>14</sup>, R<sup>14</sup> being hydrogen or



forming, together with R<sup>3</sup>, an alkylene or alkenylene chain in which each methylene group may be replaced by oxygen; R<sup>4</sup> is optionally substituted phenyl or naphthyl or an optionally substituted five-membered or six-membered heteroaromatic ring containing one to three nitrogen atoms and/or a sulphur or oxygen atom; R<sup>5</sup> is hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, cycloalkyl, haloalkyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl or phenyl; R<sup>6</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> alkynyl or C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> cycloalkyl, whereby these groups may carry one or more substituents; Y is sulphur, oxygen or a single bond; Z is sulphur or oxygen; with the proviso that R<sup>6</sup> be not unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl if R<sup>4</sup> is unsubstituted phenyl, Z is oxygen and, at the same time, R<sup>5</sup> is methyl or hydrogen.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft 3-(Het)arylcabonsäurederivate der Formel (I), in der R eine Formylgruppe, eine Gruppe CO<sub>2</sub>H oder einen zu COOH hydrolysierbaren Rest bedeutet und die übrigen Substituenten folgende Bedeutung haben: R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy oder Alkylthio; X Stickstoff oder CR<sup>14</sup>, wobei R<sup>14</sup> Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R<sup>3</sup> eine Alkyl- oder Alkenylkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist; R<sup>4</sup> ggf. substituiertes Phenyl, Naphthyl oder ein ggf. substituiertes fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom; R<sup>5</sup> Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Phenyl; R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können; Y Schwefel, Sauerstoff oder eine Einfachbindung; Z Schwefel oder Sauerstoff; mit der Maßgabe, daß R<sup>6</sup> nicht unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, wenn R<sup>4</sup> unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig R<sup>5</sup> Methyl oder Wasserstoff bedeuten.



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                                |    |                                   |    |                                |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich                     | GA | Gabon                             | MR | Mauretanien                    |
| AU | Australien                     | GB | Vereinigtes Königreich            | MW | Malawi                         |
| BB | Barbados                       | GE | Georgien                          | NE | Niger                          |
| BE | Belgien                        | GN | Guinea                            | NL | Niederlande                    |
| BF | Burkina Faso                   | GR | Griechenland                      | NO | Norwegen                       |
| BG | Bulgarien                      | HU | Ungarn                            | NZ | Neuseeland                     |
| BJ | Benin                          | IE | Irland                            | PL | Polen                          |
| BR | Brasilien                      | IT | Italien                           | PT | Portugal                       |
| BY | Belarus                        | JP | Japan                             | RO | Rumänien                       |
| CA | Kanada                         | KE | Kenya                             | RU | Russische Föderation           |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan                       | SD | Sudan                          |
| CG | Kongo                          | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden                       |
| CH | Schweiz                        | KR | Republik Korea                    | SI | Slowenien                      |
| CI | Côte d'Ivoire                  | KZ | Kasachstan                        | SK | Slowakei                       |
| CM | Kamerun                        | LI | Liechtenstein                     | SN | Senegal                        |
| CN | China                          | LK | Sri Lanka                         | TD | Tschad                         |
| CS | Tschechoslowakei               | LU | Luxemburg                         | TG | Togo                           |
| CZ | Tschechische Republik          | LV | Lettland                          | TJ | Tadschikistan                  |
| DE | Deutschland                    | MC | Monaco                            | TT | Trinidad und Tobago            |
| DK | Dänemark                       | MD | Republik Moldau                   | UA | Ukraine                        |
| ES | Spanien                        | MG | Madagaskar                        | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland                       | ML | Mali                              | UZ | Usbekistan                     |
| FR | Frankreich                     | MN | Mongolei                          | VN | Vietnam                        |

- R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioalkyl oder Phenyl;
- 5 R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können durch: Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenyl, ein- oder mehrfach, z.B. ein bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy;
- 10
- 15 Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;
- Z Schwefel oder Sauerstoff;
- 20 mit der Maßgabe, daß R<sup>6</sup> nicht unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, wenn R<sup>4</sup> unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig R<sup>5</sup> Methyl oder Wasserstoff bedeuten.

Im Stand der Technik, z.B. EP-A 347 811, EP-A 400 741, EP-A 409 368, EP-A 481 512, EP-A 517 215, Chemical Abstracts, 119, Nr. 139 254e (1993), und der älteren deutschen Anmeldung P 41 42 570 (EP-A-548 710) werden ähnliche Carbonsäurederivate, unter anderem auch 3-Alkoxyderivate beschrieben, jedoch keine, die einen Het(aryl)-Rest in 3-Stellung tragen.

30 Da die herbizide und/oder bioregulatorische Wirkung und Selektivität der bekannten Verbindungen nicht immer befriedigend ist, lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit besserer Selektivität und/oder besserer biologischer Wirkung bereitzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß die eingangs definierten 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate ausgezeichnete herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften haben. Darüber hinaus weisen die Verbindungen I eine gute pharmakologische Wirksamkeit, insbesondere auf dem Herz-/Kreislaufgebiet auf.

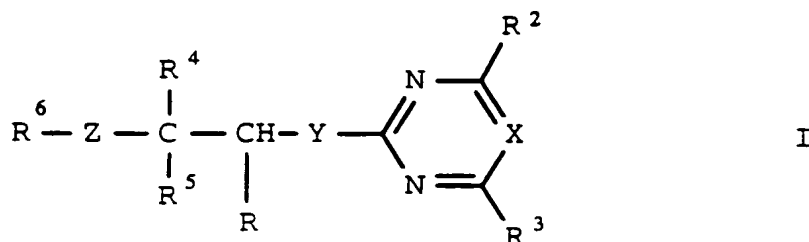
Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen geht aus von den Epoxiden IV, die man in allgemein bekannter Weise, z.B. wie in J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd ed., 1983, S. 862 und S. 750 beschrieben, aus den Aldehyden bzw. Ketonen II oder den Olefinen III erhält:

# 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung

## 5 Beschreibung

3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I

10



15

in der R eine Formylgruppe, eine Gruppe CO<sub>2</sub>H oder einen zu COOH hydrolysierbaren Rest bedeutet und die übrigen Substituenten folgende Bedeutung haben:

20

R<sup>2</sup> Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio;

25

X Stickstoff oder CR<sup>14</sup>, wobei R<sup>14</sup> Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R<sup>3</sup> eine 3- bis 4-gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist;

30

R<sup>3</sup> Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder R<sup>3</sup> ist mit R<sup>14</sup> wie oben angegeben zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft;

35

R<sup>4</sup> Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere, insbesondere ein bis drei der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl;

40

ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher einen oder mehrere der folgenden Reste tragen kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl oder Phenyl;

45

Ester, wie zum Beispiel Ethylacetat und Amylacetat, Säureamide, wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfoxide und Sulfone, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid und Sulfolan, und Basen, wie zum Beispiel Pyridin.

5

Die Reaktion wird dabei bevorzugt in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches durchgeführt.

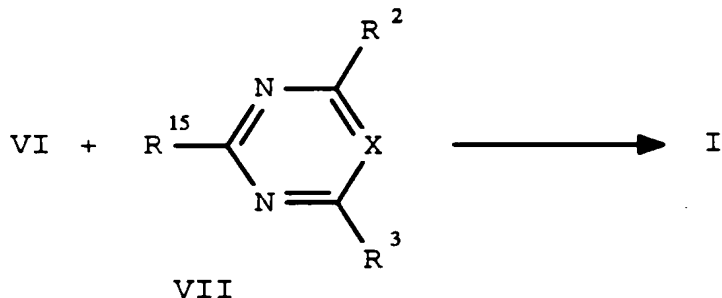
- 10 Die Gegenwart eines Reaktionskatalysators kann von Vorteil sein. Als Katalysatoren kommen dabei starke organische und anorganische Säuren sowie Lewissäuren in Frage. Beispiele hierfür sind unter anderem Schwefelsäure, Salzsäure, Trifluoressigsäure, Bortrifluorid-Etherat und Titan(IV)-Alkoholat.

15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Sauerstoff bedeutet und die restlichen Substituenten die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man die 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI, in denen die Substituenten die angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der allgemeinen Formel VII,

25

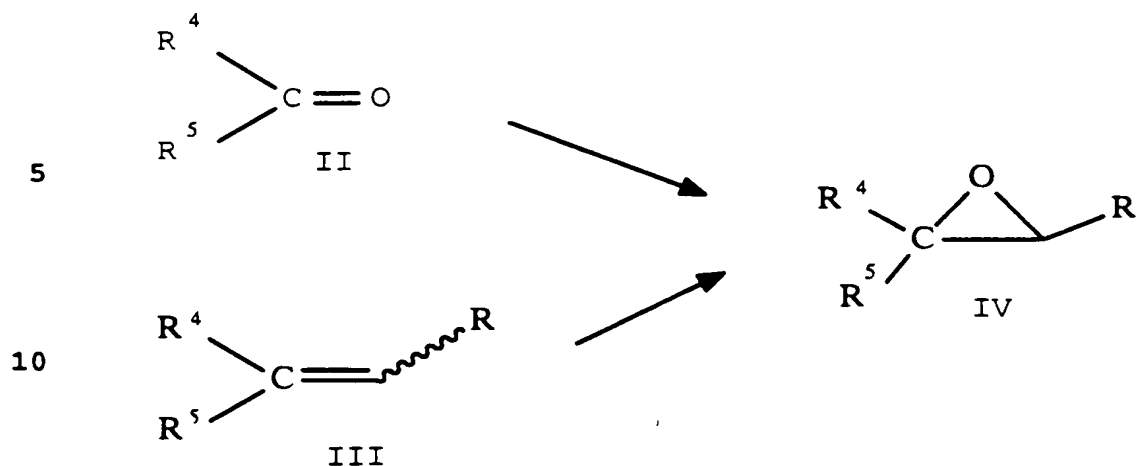
30



- in der R<sup>15</sup> Halogen oder R<sup>16</sup>-SO<sub>2</sub>- bedeutet, wobei R<sup>16</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder Phenyl sein kann, zur Reaktion bringt. Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten inerten Verdünnungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Base, d.h. einer Base, die eine Deprotonierung des Zwischenproduktes VI bewirkt, in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

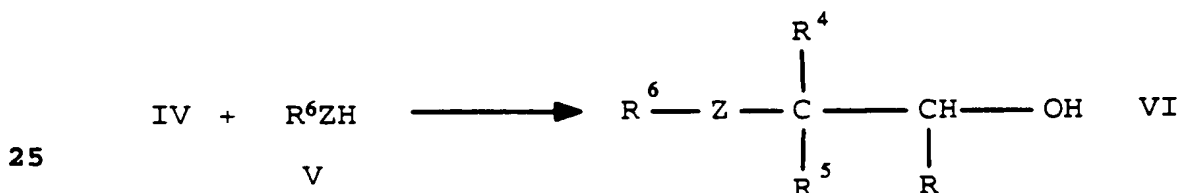
- Als Base kann ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydrid wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid, ein Carbonat wie Alkalimetallcarbonat, z.B. Natrium- oder Kaliumcarbonat, ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxid wie Natrium- oder Kalium-

3



15 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI können hergestellt werden, indem man die Epoxide der allgemeinen Formel IV (z.B. mit  $R = ROOR^{10}$ ) mit Alkoholen oder Thiolen der allgemeinen Formel V, in der  $R^6$  und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.

20



Dazu werden Verbindungen der allgemeinen Formel IV mit einem Überschuß der Verbindungen der Formel V, z.B. 1,2-7, bevorzugt

30 2-5 Moläquivalenten, auf eine Temperatur von 50 - 200°C, bevorzugt 80 - 150°C, erhitzt.

Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines Verdünnungsmittels erfolgen. Zu diesem Zweck können sämtliche gegenüber den verwendeten

35 Reagenzien inerte Lösungsmittel verwendet werden.

Beispiele für solche Lösungsmittel beziehungsweise Verdünnungsmittel sind Wasser, aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die jeweils gegebenenfalls chloriert sein

40 können, wie zum Beispiel Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstoff-tetrachlorid, Ethylenchlorid und Trichlorethylen, Ether, wie zum Beispiel Diisopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone, wie zum Beispiel Aceton, Methylethyl-

45 keton, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile, wie zum Beispiel Acetonitril und Propionitril, Alkohole, wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol,

Außerdem können Verbindungen der Formel I auch dadurch hergestellt werden, daß man von den Salzen der entsprechenden Carbonsäuren ausgeht, d. h. von Verbindungen der Formel I, in denen R für eine Gruppe  $\text{COR}^1$  und  $\text{R}^1$  für OM stehen, wobei M ein Alkalimetallkation oder das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations sein kann. Diese Salze lassen sich mit vielen Verbindungen der Formel  $\text{R}^1\text{-A}$  zur Reaktion bringen, wobei A eine übliche nucleofuge Abgangsgruppe bedeutet, beispielsweise Halogen wie Chlor, Brom, Iod oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl substituierendes Aryl- oder Alkylsulfonyl wie z.B. Toluolsulfonyl und Methylsulfonyl oder eine andere äquivalente Abgangsgruppe. Verbindungen der Formel  $\text{R}^1\text{-A}$  mit einem reaktionsfähigen Substituenten A sind bekannt oder mit dem allgemeinen Fachwissen leicht zu erhalten. Diese Umsetzung läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln durchführen und wird vorteilhaft unter Zugabe einer Base, wobei die oben genannten in Betracht kommen, vorgenommen.

Der Rest R in Formel I ist breit variabel. Beispielsweise steht R für eine Gruppe



in der  $\text{R}^1$  die folgende Bedeutung hat:

a) Wasserstoff;

b) eine Succinylimidoxygruppe;

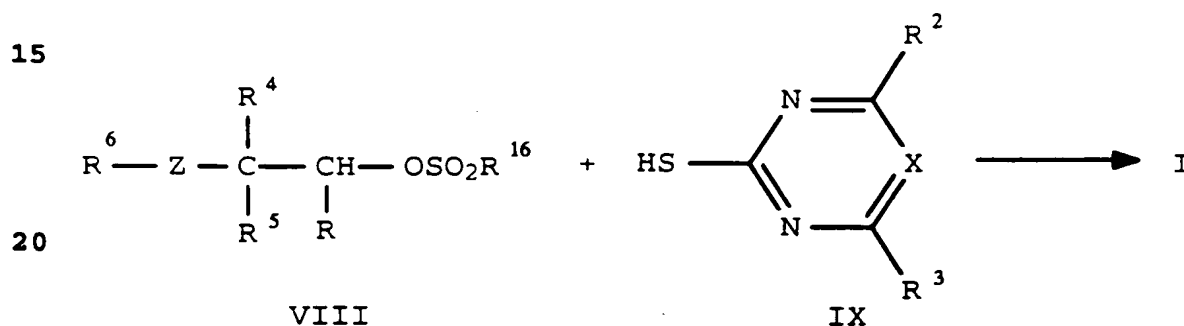
c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat wie Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl und Triazolyl, welcher ein bis zwei Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

$\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 2-Methyl-2-propyl, 2-Methyl-1-propyl, 1-Butyl, 2-Butyl;

$\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkyl, insbesondere  $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Halogenalkyl wie beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlordifluormethyl, Dichlorfluormethyl, Trichlormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

hydroxid, eine metallorganische Verbindung wie Butyllithium oder ein Alkaliamid wie Lithiumdiisopropylamid dienen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Schwefel bedeutet und die restlichen Substituenten die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VIII, die in bekannter Weise aus Verbindungen der allgemeinen Formel VI erhältlich sind und in denen die Substituenten die oben angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der allgemeinen Formel IX, in der R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und X die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.



25 Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten inerten Verdünnungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Base, d.h. eine Base, die eine Deprotonierung des Zwischenproduktes IX bewirkt, in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

30 Als Base können neben den oben genannten auch organische Basen wie tertiäre Amine, z.B. Triethylamin, Pyridin, Imidazol oder Diazabicycloundecan dienen.

35 Verbindungen der Formel I können auch dadurch hergestellt werden, daß man von den entsprechenden Carbonsäuren, d. h. Verbindungen der Formel I, in denen R<sup>1</sup> Hydroxyl bedeutet, ausgeht und diese zunächst auf übliche Weise in eine aktivierte Form wie ein Halogenid, ein Anhydrid oder Imidazolid überführt und dieses dann mit einer entsprechenden Hydroxylverbindung HOR<sup>10</sup> umsetzt. Diese Umsetzung läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln durchführen und erfordert oft die Zugabe einer Base, wobei die oben genannten in Betracht kommen. Diese beiden Schritte lassen sich beispielsweise auch dadurch vereinfachen, daß man die Carbonsäure in Gegenwart eines wasserabspaltenden Mittels wie eines Carbodiimids auf die Hydroxylverbindung einwirken läßt.

40

45

2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Tri-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, insbesondere 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Methyl-2-butenyl und 3-Methyl-2-pentenyl;

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl, vorzugsweise 2-Propinyl, 2-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl und 1-Methyl-2-butinyl, insbesondere 2-Propinyl

C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl, Cyclooctyl, wobei diese Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen jeweils ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor oder Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können:

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy wie vorstehend genannt, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylthio, wobei die in diesen Resten vorliegenden Alkenyl- und Alkynylbestandteile vorzugsweise den oben genannten Bedeutungen entsprechen;

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl wie insbesondere Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, 1-Methylethylcarbonyl, Butylcarbonyl, 1-Methylpropylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl, 1,1-Dimethylethylcarbonyl;

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propyloxy carbonyl, 1-Methylethoxycarbonyl, Butyloxy carbonyl, 1-Methylpropyloxy carbonyl, 2-Methylpropyloxy carbonyl, 1,1-Dimethylethoxycarbonyl;



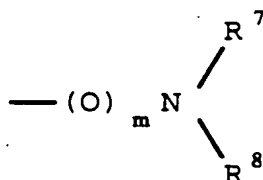
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy wie Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, 1-Fluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy und Pentafluorethoxy, insbesondere Trifluormethoxy;

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, 1-Methylethoxy;

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio, 1,1-Dimethylethylthio, insbesondere Methylthio und Ethylthio;

d) R<sup>1</sup> ferner ein Rest

20



25 in dem m für 0 oder 1 steht und R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup>, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoff

30 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie oben genannt;

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl,

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, wie insbesondere oben genannt.

5 f) R<sup>1</sup> ferner ein Rest OR<sup>10</sup>, worin R<sup>10</sup> bedeutet:

Wasserstoff, das Kation eines Alkalimetalls wie Lithium, Natrium, Kalium oder das Kation eines Erdalkalimetalls wie Calcium, Magnesium und Barium oder ein umweltverträgliches  
10 organisches Ammoniumion wie tertiäres C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylammonium oder das Ammoniumion;

C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl wie vorstehend genannt, welches ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen tragen kann;

15

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl wie insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl,  
20 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,  
25 1-Ethyl-2-methylpropyl, welches ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl,  
30 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und/oder  
35 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, wie insbesondere oben genannt;

eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe wie vorstehend genannt, welche ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor und/oder Chlor tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger  
40 Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5-gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

45

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylcarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyldcarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy-carbonyl und C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy-carbonyl, wobei die Alkenyl- bzw. Alkinylreste vorzugsweise, wie voranstehend im einzelnen aufgeführt, definiert sind;

5

Phenyl, gegebenenfalls ein- oder mehrfach, z.B. ein- bis dreifach substituiert durch Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio wie beispielsweise 2-Fluorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Cyanophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Trifluorethoxyphenyl, 2-Methylthiophenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2-Methoxy-3-methylphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-Nitro-5-cyanophenyl, 2,6-Difluorphenyl;

15

Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino wie insbesondere Dimethylamino, Dipropylamino, N-Propyl-N-methylamino, N-Propyl-N-ethylamino, Diisopropylamino, N-Isopropyl-N-methylamino, N-Isopropyl-N-ethylamino, N-Isopropyl-N-propylamino;

20

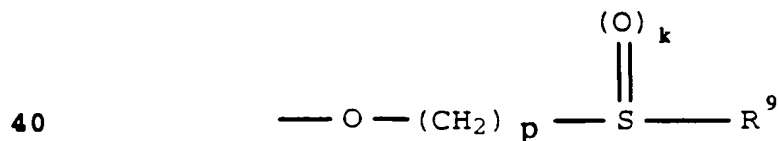
R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> ferner Phenyl, das durch einen oder mehrere, z.B. ein bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, wie insbesondere oben genannt;

25

oder R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> bilden gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte, z.B. durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierte C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylkette, die ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, enthalten kann wie -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-;

30

35 e) R<sup>1</sup> ferner eine Gruppe



40

in der k die Werte 0, 1 und 2, p die Werte 1, 2, 3 und 4 annehmen und R<sup>9</sup> für

45

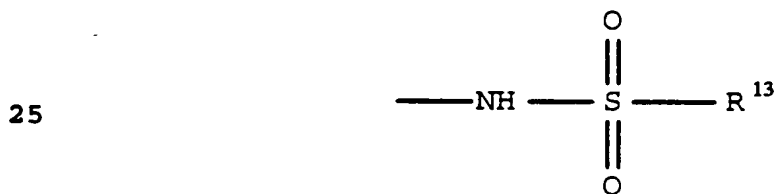
worin  $R^{11}$  und  $R^{12}$ , die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

5  $C_1-C_8$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl,  $C_3-C_6$ -Alkynyl,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl, wobei diese Reste einen  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio und/oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, wie insbesondere vorstehend genannt, tragen können;

10 Phenyl, das durch einen oder mehrere, z.B. einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio, wobei diese Reste insbesondere den oben genannten entsprechen;

15 oder  $R^{11}$  und  $R^{12}$  bilden gemeinsam eine  $C_3-C_{12}$ -Alkylenkette, welche ein bis drei  $C_1-C_4$ -Alkylgruppen tragen und ein Heteroatom aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wie insbesondere bei  $R^7$  und  $R^8$  genannt.

20 g)  $R^1$  ferner ein Rest



30 worin  $R^{13}$  bedeutet:

$C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl,  $C_3-C_6$ -Alkynyl,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl wie insbesondere vorstehend genannt, wobei diese Reste einen  $C_1-C_4$ -Alkoxy-,  $C_1-C_4$ -Alkylthio- und/oder einen Phenylrest wie oben genannt tragen können;

35 Phenyl, gegebenenfalls substituiert, insbesondere wie vorstehend genannt.

40 Im Hinblick auf die biologische Wirkung sind 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I bevorzugt, in denen die Substituenten folgende Bedeutung haben:

$R^2$  die bei  $R^1$  im einzelnen genannten  $C_1-C_4$ -Alkyl-,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl-,  $C_1-C_4$ -Alkoxy-,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy-,  $C_1-C_4$ -Alkylthio-  
45 gruppen und Halogenatome, insbesondere Chlor, Methyl,

Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio. Insbesondere seien genannt: 1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Chlor-1-pyrazolyl, 4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 1-Benzimidazolyl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3-Isopropylisoxazol-5-yl, 3-Methylisoxazol-5-yl, Oxazol-2-yl, Thiazol-2-yl, Imidazol-2-yl, 3-Ethylisoxazol-5-yl, 3-Phenylisoxazol-5-yl, 3-tert.-Butylisoxazol-5-yl;

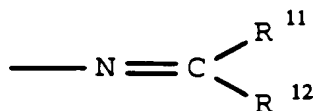
eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyimino, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxyimino, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl- oder eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

R<sup>10</sup> ferner ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, wie insbesondere oben genannt;

ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio. Insbesondere seien genannt: 1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Chlor-1-pyrazolyl, 4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 1-Benzimidazolyl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3,4-Dichlorimidazol-1-yl;

R<sup>10</sup> ferner ein Gruppe



phenyl, 4-Acetylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 3-Brom-2-naphthyl, 4-Methyl-1-naphthyl, 5-Methoxy-1-naphthyl, 6-Trifluormethyl-1-naphthyl, 7-Chlor-1-naphthyl, 8-Hydroxy-1-naphthyl;

5

R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioalkyl oder Phenyl wie insbesondere vorstehend bei R<sup>4</sup> genannt;

10

R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl wie insbesondere oben genannt, wobei diese Reste jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können durch: Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenoxy, wie insbesondere vorstehend genannt;

15

20 Y Schwefel, Sauerstoff oder eine Einfachbindung;

Z Schwefel oder Sauerstoff,

mit der Maßgabe, daß R<sup>6</sup> nicht unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, wenn R<sup>4</sup> unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig R<sup>5</sup> Methyl oder Wasserstoff bedeuten.

25

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Methoxy und X CH bedeuten. Beispiele für bevorzugte Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. Die darin und in der Tabelle 1 und 2 für R<sup>4</sup> genannten Definitionen sind ebenfalls als bevorzugt anzusehen, unabhängig von den mit R<sup>4</sup> kombinierten Restdefinitionen.

30

35

40

45

Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, besonders bevorzugt Methoxy;

- X Stickstoff oder CR<sup>14</sup>, worin
- 5 R<sup>14</sup> Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R<sup>3</sup> eine 4- bis 5-gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist wie -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH=CH-O-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH=CH-CH<sub>2</sub>O-, insbesondere
- 10 Wasserstoff und -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-;
- R<sup>3</sup> die bei R<sup>1</sup> genannten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthiogruppen und Halogenatome, insbesondere Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy,
- 15 Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder mit R<sup>14</sup> wie oben genannt zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft ist, besonders bevorzugt steht R<sup>3</sup> für Methoxy;
- R<sup>4</sup> ein 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl wie Furyl, Thienyl, Pyr-  
 20 ryl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Isoxazolyl, Oxazolyl, Isothiazolyl, Thiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Triazinyl, beispielsweise 2-Furanyl, 3-Furanyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isotiazolyl, 4-Isotiazolyl, 5-Isotiazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, Oxa-2,4-diazolyl, Oxa-3,4-diazoyl, Thia-2,4-diazolyl, Thia-3,4-diazolyl und Triazolyl, wobei die Heteroaromaten ein  
 25 bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können:
- 30 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;
- 35 R<sup>4</sup> ferner Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere, z.B. einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, insbesondere wie  
 40 bei R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> genannt, sowie beispielsweise 3-Hydroxyphenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 2-Mercaptophenyl, 3-Methoxycarbonyl-

| R <sup>1</sup>                                  | R <sup>4</sup>          | R <sup>5</sup> | R <sup>6</sup>           | R <sup>2</sup>   | R <sup>3</sup>                        | X  | Y | Z |
|---|-------------------------|----------------|--------------------------|------------------|---------------------------------------|----|---|---|
| O-CH <sub>2</sub> -C≡CH                         | 5-Oxazolyl              | Methyl         | Propin-3-yl              | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                       | N  | O | O |
| OH  | 3-Isoxazolyl            | Methyl         | Cyclopentyl              | Cl               | Cl                                    | N  | O | O |
| OCH <sub>3</sub>                                | 4-Isoxazolyl            | Methyl         | Cyclohexyl               | OCH <sub>3</sub> | -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - |    | O | O |
| OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                  | 5-Isoxazolyl            | Methyl         | Cyclopropylmethyl        | OCH <sub>3</sub> | CF <sub>3</sub>                       | N  | S | O |
| ON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | Phenyl                  | Methyl         | 1-Phenylpropin-3-yl      | OCH <sub>3</sub> | OCF <sub>3</sub>                      | N  | O | S |
| ON=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>             | 2-Hydroxyphenyl         | Methyl         | Methyl                   | OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                       | N  | O | O |
| ONSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 3-Trifluormethyl-phenyl | Methyl         | Methyl                   | OCH <sub>3</sub> | Cl                                    | N  | O | O |
| NHPhenyl  | 4-Dimethylamino-phenyl  | Methyl         | Methyl                   | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub>                      | CH | S | O |
| ONa   | 2-Imidazolyl            | Ethyl          | Methyl                   | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub>                      | CH | S | S |
| O-CH <sub>2</sub> -C≡CH                         | 4-Imidazolyl            | Propyl         | Methyl                   | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub>                      | N  | S | S |
| OH  | 3-Pyrazolyl             | i-Propyl       | Methyl                   | CF <sub>3</sub>  | CF <sub>3</sub>                       | CH | O | S |
| OCH <sub>3</sub>                                | 4-Pyrazolyl             | Methyl         | Methyl                   | OCF <sub>3</sub> | OCF <sub>3</sub>                      | CH | O | O |
| OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                  | Phenyl                  | Methyl         | Trifluorethyl            | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                       | CH | O | O |
| ON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | Phenyl                  | Methyl         | Benzyl                   | Cl               | Cl                                    | CH | O | O |
| ON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | Phenyl                  | Methyl         | 2-Methoxyethyl           | OCH <sub>3</sub> | -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - |    | S | O |
| ON=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>             | Phenyl                  | Methyl         | 3-Methoxycarbonyl-propyl | OCH <sub>3</sub> | CF <sub>3</sub>                       | N  | S | S |
| NH-Phenyl                                       | 2-Pyridyl               | Methyl         | 2-Chlorethyl             | OCH <sub>3</sub> | OCF <sub>3</sub>                      | N  | S | S |
| ONa   | 3-Pyridyl               | Methyl         | Methyl                   | OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                       | N  | O | O |
| O-CH <sub>2</sub> -C≡CH                         | 4-Pyridyl               | Methyl         | Methyl                   | OCH <sub>3</sub> | Cl                                    | N  | O | O |



Tabelle

| R <sup>1</sup>                                  | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup> | R <sup>6</sup> | R <sup>2</sup>   | R <sup>3</sup>                       | X  | Y | Z |
|---|-----------------|----------------|----------------|------------------|--------------------------------------|----|---|---|
| OH  | Phenyl          | Methyl         | Methyl         | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub>                     | CH | S | S |
| OH  | Phenyl          | Methyl         | Methyl         | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub>                     | CH | O | S |
| OCH <sub>3</sub>                                | Phenyl          | Methyl         | Methyl         | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub>                     | CH | S | S |
| OH  | Phenyl          | i-Propyl       | Methyl         | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub>                     | CH | O | O |
| OCH <sub>3</sub>                                | 2-Fluorophenyl  | Ethyl          | Methyl         | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub>                     | CH | O | O |
| OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                  | 3-Chlorophenyl  | Propyl         | Methyl         | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub>                     | N  | O | O |
| ON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | 4-Bromophenyl   | i-Propyl       | Methyl         | CF <sub>3</sub>  | CF <sub>3</sub>                      | CH | S | O |
| ON=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>             | 2-Thienyl       | Methyl         | Methyl         | OCF <sub>3</sub> | OCF <sub>3</sub>                     | CH | O | S |
| HNSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 3-Thienyl       | Methyl         | Methyl         | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                      | CH | O | O |
| NHPhenyl  | 2-Furyl         | Methyl         | Methyl         | Cl               | Cl                                   | CH | O | O |
| ONa   | 3-Furyl         | Methyl         | Methyl         | OCH <sub>3</sub> | -OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - |    | S | O |
| O-CH <sub>2</sub> -C≡CH                         | Phenyl          | Ethyl          | Ethyl          | OCH <sub>3</sub> | CF <sub>3</sub>                      | CH | O | O |
| OH  | Phenyl          | Propyl         | Propyl         | OCH <sub>3</sub> | OCF <sub>3</sub>                     | CH | O | S |
| OCH <sub>3</sub>                                | Phenyl          | i-Propyl       | i-Propyl       | OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                      | CH | O | O |
| OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                  | Phenyl          | Methyl         | s-Butyl        | OCH <sub>3</sub> | Cl                                   | CH | S | O |
| ON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | 2-Methylphenyl  | Methyl         | Methyl         | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub>                     | CH | O | O |
| ON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | 3-Methoxyphenyl | Methyl         | Methyl         | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub>                     | CH | O | O |
| ON=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>             | 4-Nitrophenyl   | Methyl         | Methyl         | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub>                     | CH | O | O |
| NHPhenyl  | 2-Oxazolyl      | Methyl         | Methyl         | CF <sub>3</sub>  | CF <sub>3</sub>                      | N  | S | O |
| ONa   | 4-Oxazolyl      | Methyl         | Propen-3-yl    | OCF <sub>3</sub> | OCF <sub>3</sub>                     | N  | O | S |

- maldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkyl-  
5 arylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.
- 10 Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.
- Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate  
15 können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel,  
20 wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.
- 25 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 bis 100 %, vorzugsweise 95 bis 100 % (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.
- 30 Beispiele für Formulierungen sind:
- I. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2.1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8  
35 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Ge-  
40 wichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2.1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon,  
45 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von

Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel sowie deren umweltverträgliche Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen können in Kulturen wie Weizen, Reis und Mais, Soja und Baumwolle, Unkräuter und Schadgräser sehr gut bekämpfen, ohne die Kulturpflanzen zu schädigen, ein Effekt, der vor allem auch bei niedrigen Aufwandmengen auftritt.

Sie können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Die Verbindungen I eignen sich allgemein zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen. Als inerte Zusatzstoffe kommen u.a. Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron oder stark polare Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Dispersionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitete werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie von Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit For-

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0,01 bis 2 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

- 5 In Anbetracht der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden können die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. sie enthaltende Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

10

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spp. altissima, Beta vulgaris spp. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis,

- 15 Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium, herbaceum, Gossypium vitifolium),

- 20 Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spp., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spp., Nicotiana tabacum (N. rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus,

- 25 Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spp., Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (S. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba,

- 30 Vitis vinifera, Zea mays.

Die Verbindungen der Formel I können praktisch alle Entwicklungsstadien einer Pflanze verschiedenartig beeinflussen und werden deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt. Die Wirkungsvielfalt

- 35 der Pflanzenwachstumsregulatoren hängt ab vor allem

- a) von der Pflanzenart und -sorte,
- b) vom Zeitpunkt der Applikation, bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze und von der Jahreszeit,
- 40 c) von dem Applikationsort und -verfahren (z.B. Samenbeize, Bodenbehandlung, Blattapplikation oder Stamminjektion bei Bäumen),
- d) von klimatischen Faktoren, z.B. Temperatur, Niederschlagsmenge, außerdem auch Tageslänge und Lichtintensität,
- 45 e) von der Bodenbeschaffenheit (einschließlich Düngung),
- f) von der Formulierung bzw. Anwendungsform des Wirkstoffs und schließlich

40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

5

III. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

10

15 IV. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

20

25 V. 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

30 VI. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Gewichtsteilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

35

Die Applikation kann im Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger  
40 verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen  
45 oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Entwicklungsstadium zurückgehalten. Dadurch wird auch die Frostgefährdung solcher Pflanzen beseitigt, die zum vorzeitigen Abbau der Blühhemmung und zum Übergang in die generative Phase neigen. Auch bei anderen Kulturen, z.B. Wintergetreide, ist es vorteilhaft, wenn die Bestände durch Behandlung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen im Herbst zwar gut bestockt werden, aber nicht zu üppig in den Winter hineingehen. Dadurch kann der erhöhten Frostempfindlichkeit und - wegen der relativ geringen Blatt bzw. Pflanzenmasse - dem Befall mit verschiedenen Krankheiten (z.B. Pilzkrankheit) vorgebeugt werden.

B. Mit den Wachstumsregulatoren lassen sich Mehrerträge sowohl an Pflanzenteilen als auch an Pflanzeninhaltsstoffen erzielen. So ist es beispielsweise möglich, das Wachstum größerer Mengen an Knospen, Blüten, Blättern, Früchten, Samenkörnern, Wurzeln und Knollen zu induzieren, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr sowie Citrusfrüchten zu erhöhen, den Proteingehalt in Getreide oder Soja zu steigern oder Gummibäume zum vermehrten Latexfluß zu stimulieren.

Dabei können die Verbindungen der Formel I Ertragssteigerungen durch Eingriffe in den pflanzlichen Stoffwechsel bzw. durch Förderung oder Hemmung des vegetativen und/oder des generativen Wachstums verursachen.

C. Mit Pflanzenwachstumsregulatoren lassen sich schließlich sowohl eine Verkürzung bzw. Verlängerung der Entwicklungsstadien als auch eine Beschleunigung bzw. Verzögerung der Reife der geernteten Pflanzenteile vor oder nach der Ernte erreichen.

Von wirtschaftlichem Interesse ist beispielsweise die Ernteerleichterung, die durch das zeitlich konzentrierte Abfallen oder Vermindern der Haftfestigkeit am Baum bei Citrusfrüchten, Oliven oder bei anderen Arten und Sorten von Kern-, Stein- und Schalenobst ermöglicht wird. Derselbe Mechanismus, d.h. die Förderung der Ausbildung von Trenngewebe zwischen Frucht-, bzw. Blatt- und Sproßteil der Pflanze ist auch für ein gut kontrollierbares Entblättern von Nutzpflanzen wie beispielsweise Baumwolle wesentlich.

D. Mit Wachstumsregulatoren kann weiterhin der Wasserverbrauch von Pflanzen reduziert werden. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Substanzen läßt sich die Intensität der Bewässe-

- g) von der angewendeten Konzentration der aktiven Substanz.

Aus der Reihe der verschiedenartigen Anwendungsmöglichkeiten der Pflanzenwachstumsregulatoren der Formel I im Pflanzenanbau, in  
5 der Landwirtschaft und im Gartenbau, werden einige nachstehend erwähnt.

- A. Mit den erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen läßt sich das vegetative Wachstum der Pflanzen stark hemmen, was sich  
10 insbesondere in einer Reduzierung des Längenwachstums äußert.

Die behandelten Pflanzen weisen demgemäß einen gedrungenen Wuchs aus; außerdem ist eine dunklere Blattfärbung zu beobachten.

15

- Als vorteilhaft für die Praxis erweist sich eine verminderte Intensität des Wachstums von Gräsern sowie lageranfälligen Kulturen wie Getreide, Mais, Sonnenblumen und Soja. Die dabei verursachte Halmverkürzung und Halmverstärkung verringern  
20 oder beseitigen die Gefahr des "Lagerens" (des Umknickens) von Pflanzen unter ungünstigen Witterungsbedingungen vor der Ernte.

- Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums und zur zeitlichen Veränderung des Reifeverlaufs bei Baumwolle. Damit wird ein vollständig mechanisiertes Beernten dieser wichtigen Kulturpflanze ermöglicht.

- 30 Bei Obst- und anderen Bäumen lassen sich mit den Wachstumsregulatoren Schnittkosten einsparen. Außerdem kann die Alteranz von Obstbäumen durch Wachstumsregulatoren gebrochen werden.

- 35 Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann auch die seitliche Verzweigung der Pflanzen vermehrt oder gehemmt werden. Daran besteht Interesse, wenn z.B. bei Tabakpflanzen die Ausbildung von Seitentrieben (Geiztrieben) zugunsten des Blattwachstums gehemmt werden soll.

40

- Mit Wachstumsregulatoren läßt sich beispielsweise bei Winter-  
45 raps auch die Frostresistenz erheblich erhöhen. Dabei werden einerseits das Längenwachstum und die Entwicklung einer zu üppigen (und dadurch besonders frostanfälligen) Blatt- bzw. Pflanzenmasse gehemmt. Andererseits werden die jungen Rapspflanzen nach der Aussaat und vor dem Einsetzen der Winterfröste trotz günstiger Wachstumsbedingungen im vegetativen

Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen der Formel I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder 5 phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

## 10 Synthesebeispiele

Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel VI

Beispiel 1

### 15 3-Methoxy-3-(3-methoxyphenyl)-2-hydroxybuttersäuremethylester

19,5 g (88 mmol) 3-(3-Methoxyphenyl)-2,3-epoxybuttersäuremethylester werden in 200 ml absolutem Methanol gelöst und mit 0,1 ml Bortrifluorid-Etherat versetzt. Man rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird 20 in Essigester aufgenommen, mit Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 21,1 g eines schwach gelben Öls.

25

Ausbeute: 94 % (Diastereomerengemisch 1:1)

Beispiel 2

### 30 3-Benzylloxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester

9,6 g (50 mmol) 3-Phenyl-2,3-epoxybuttersäuremethylester werden in 150 ml Benzylalkohol gelöst und mit 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Man rührt 6 Stunden bei 50°C und läßt auf Raumtemperatur abkühlen. Nach Neutralisation mit Natriumbicarbonat-Lösung destilliert man den überschüssigen Benzylalkohol am 35 Hochvakuum ab und reinigt den Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit n-Hexan/Essigester 9:1. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 6,5 g eines farblosen Öls.

40 Ausbeute: 43 % (Diastereomerengemisch 3:2)

Analog wurden alle in Tabelle 1 genannten Verbindungen hergestellt.

45



zung reduzieren und damit eine kostengünstigere Bewirtschaftung durchführen, weil u.a.

- die Öffnungsweite der Stomata reduziert wird,
- 5    - eine dickere Epidermis und Cuticula ausgebildet werden,
- die Durchwurzelung des Bodens verbessert wird und
- das Mikroklima im Pflanzenbestand durch einen kompakteren Wuchs günstig beeinflusst wird.

10 Besonders gut eignen sich Verbindungen I zur Halmverkürzung von Kulturpflanzen wie Gerste, Raps und Weizen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffe der Formel I können den Kulturpflanzen sowohl vom Samen her (als Saatgutbeizmittel) als auch über den Boden, d.h. durch die Wurzel sowie - be-  
15    - besonders bevorzugt - durch Spritzung über das Blatt zugeführt werden.

Die Aufwandmenge an Wirkstoff ist infolge der hohen Pflanzenver-  
20    - träglichkeit nicht kritisch. Die optimale Aufwandmenge variiert je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadien.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen  
25    - von 0.001 bis 50 g, vorzugsweise 0.01 bis 10 g, je Kilogramm Saatgut benötigt.

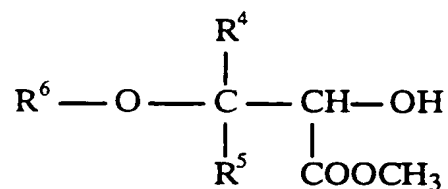
Für die Blatt- und Bodenbehandlung sind im allgemeinen Gaben von  
0.001 bis 10 kg/ha, bevorzugt 0.01 bis 3 kg/ha, insbesondere 0.01  
30    - bis 0.5 kg/ha als ausreichend zu betrachten.

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Verbindungen der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender  
35    - Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderi-  
40    - vate, Cyclohexan-1,3-dionderivate, die in 2-Stellung z.B. eine Carboxy- oder Carbimino-Gruppe tragen, Chinolincarbonsäurederivate, Imidazolinone, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Aryloxy- bzw. Heteroaryloxy-phenoxypropionsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide und andere in Betracht.

Tabelle 1

Zwischenprodukte der Formel VI mit  $R^1 = CH_3$ 

5



10

| Nr.     | R <sup>6</sup> | R <sup>4</sup>   | R <sup>5</sup> | DV* | Fp.<br>[°C] |
|---------|----------------|------------------|----------------|-----|-------------|
| 1.1     | Methyl         | 3-Methoxyphenyl  | Methyl         | 1:1 | Öl          |
| 1.2     | Benzyl         | Phenyl           | Methyl         | 3:2 | Öl          |
| 15 1.3  | Methyl         | 2-Fluorphenyl    | Methyl         | 1:1 | Öl          |
| 1.4     | Methyl         | 4-i-Propylphenyl | Methyl         |     |             |
| 1.5     | Methyl         | 2-Methylphenyl   | Methyl         | 2:1 | Öl          |
| 1.6     | Methyl         | 3-Methylphenyl   | Methyl         |     |             |
| 1.7     | Methyl         | 4-Methylphenyl   | Methyl         | 3:2 | Öl          |
| 20 1.8  | Methyl         | 3-Nitrophenyl    | Methyl         |     |             |
| 1.9     | Methyl         | 4-Bromphenyl     | Methyl         | 3:1 | Öl          |
| 1.10    | Methyl         | 2-Furyl          | Methyl         |     |             |
| 1.11    | Methyl         | 3-Furyl          | Methyl         |     |             |
| 1.12    | Methyl         | 2-Thienyl        | Methyl         |     |             |
| 25 1.13 | Methyl         | 3-Thienyl        | Methyl         |     |             |
| 1.14    | Methyl         | 2-Pyridyl        | Methyl         |     |             |
| 1.15    | Methyl         | 3-Pyridyl        | Methyl         |     |             |
| 1.16    | Methyl         | 4-Pyridyl        | Methyl         |     |             |
| 1.17    | Methyl         | 2-Thiazolyl      | Methyl         |     |             |
| 30 1.18 | Methyl         | 3-Isoxazolyl     | Methyl         |     |             |
| 1.19    | Methyl         | 4-Imidazolyl     | Methyl         |     |             |
| 1.20    | Methyl         | 2-Pyrazolyl      | Methyl         |     |             |
| 1.21    | Methyl         | 4-Chlorphenyl    | Methyl         | 2:1 | Öl          |
| 1.22    | Benzyl         | 3-Methylphenyl   | Methyl         | 1:1 | Öl          |
| 35 1.23 | Methyl         | 4-Fluorphenyl    | Methyl         | 1:1 | Öl          |
| 1.24    | Benzyl         | 4-Bromphenyl     | Methyl         | 1:1 | Öl          |
| 1.25    | Benzyl         | 4-Chlorphenyl    | Methyl         | 3:2 | Öl          |
| 1.26    | Benzyl         | 4-Fluorphenyl    | Methyl         | 1:1 | Öl          |
| 1.27    | Methyl         | Phenyl           | Ethyl          | 1:1 | Öl          |
| 40 1.28 | Methyl         | 3-Nitrophenyl    | Methyl         | 2:1 | Öl          |
| 1.29    | Ethyl          | 4-Methylphenyl   | Methyl         | 1:1 | Öl          |
| 1.30    | Benzyl         | 4-Methylphenyl   | Methyl         | 1:1 | Öl          |
| 1.31    | Benzyl         | Phenyl           | Ethyl          | 1:0 | Öl          |
| 1.32    | 4-Fluorbenzyl  | Phenyl           | Methyl         | 1:1 | Öl          |

45

\* Diastereomerenverhältnis

Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel I:

Beispiel 3:

3-Benzoyloxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure-methylester

3 g (10 mmol) 3-Benzoyloxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester (Verb. 1.1) werden in 40 ml Dimethylformamid gelöst und mit 0,3g (12mmol) Natriumhydrid versetzt. Man rührt 1 Stunde und gibt dann 2,2 g (10 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin zu. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird vorsichtig mit 10 ml Wasser hydrolysiert, mit Essigsäure ein pH-Wert von 5 eingestellt und das Lösungsmittel am Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 100 ml Essigester aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird mit 10 ml Methyl-t-butylether versetzt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen verbleiben 2,4g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 55 % (Diastereomerengemisch 1:1)  
Fp.: 115 - 117°C

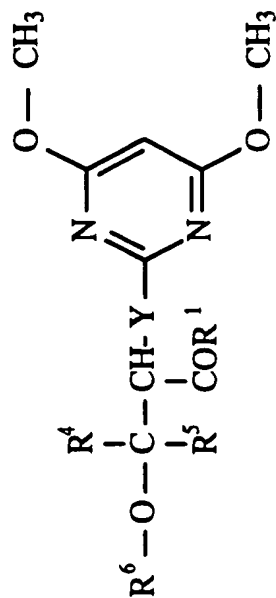
Beispiel 4

3-Benzoyloxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure

1,4 g (3 mmol) 3-Benzoyloxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxybuttersäuremethylester (Bsp. 3) werden in 20 ml Methanol und 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 3,7 g 10 % NaOH-Lösung versetzt. Man rührt 6 Stunden bei 60°C und 12 Stunden bei Raumtemperatur, destilliert die Lösungsmittel im Vakuum ab und nimmt den Rückstand in 100 ml Wasser auf. Nun wird mit Essigester zur Entfernung von nicht umgesetztem Ester extrahiert. Anschließend stellt man die Wasserphase mit verdünnter Salzsäure auf pH 1-2 und extrahiert mit Essigester. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit wenig Aceton versetzt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen verbleiben 1,2 g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 88 %  
Fp.: 165°C (Zersetzung, Diastereomerengemisch 3:2)

Tabelle 2



| Nr.  | R <sup>6</sup> | R <sup>4</sup>   | R <sup>5</sup> | Y | R <sup>1</sup>   | Diastereomere | Fp. (°C)        |
|------|----------------|------------------|----------------|---|------------------|---------------|-----------------|
| 2.1  | Benzyl         | Phenyl           | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | 115-117         |
| 2.2  | Benzyl         | Phenyl           | Methyl         | O | OH               | 3:2           | 165 (Zers.)     |
| 2.3  | Benzyl         | Phenyl           | Methyl         | S | OCH <sub>3</sub> | 1:1           |                 |
| 2.4  | Benzyl         | Phenyl           | Methyl         | S | OH               |               |                 |
| 2.5  | Methyl         | 2-Fluorophenyl   | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | 126-128         |
| 2.6  | Methyl         | 2-Fluorophenyl   | Methyl         | O | OH               | 2:1           | 185-186         |
| 2.7  | Methyl         | 3-Methoxyphenyl  | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:0 (5:1)     | 131-132 (93-95) |
| 2.8  | Methyl         | 3-Methoxyphenyl  | Methyl         | O | OH               | 1:0           | 187-189         |
| 2.9  | Methyl         | 4-i-Propylphenyl | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> |               |                 |
| 2.10 | Methyl         | 4-i-Propylphenyl | Methyl         | O | OH               |               |                 |
| 2.11 | Methyl         | 2-Methylphenyl   | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 3:1           | 122-124         |
| 2.12 | Methyl         | 2-Methylphenyl   | Methyl         | O | OH               | 1:1           | 135-137         |
| 2.13 | Methyl         | 3-Methylphenyl   | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | 105-110         |

## Beispiel 5

3-Benzoyloxy-3-phenyl-2-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)thio]-buttersäuremethylester

- 5 11 g (25 mmol) 3-Benzoyloxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester (Verb. 1.1) werden in 50 ml Dichlormethan gelöst, 3 g (30 mmol) Triethylamin zugegeben und unter Rühren 3,2 g (28 mmol) Methansulfonsäurechlorid zugetropft. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, wäscht mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat
- 10 und engt im Vakuum ein. Der Rückstand wird in DMF aufgenommen und bei 0°C zu einer Suspension von 12,9 g (75 mmol) 4,6-Dimethoxypyrimidin-2-thiol und 8,4 g (100mmol) Natriumhydrogencarbonat in 100 ml DMF getropft. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur und weiteren 2 Stunden bei 60°C gießt man auf 1 l Eiswasser und saugt
- 15 den entstandenen Niederschlag ab. Nach Trocknen verbleiben 3,2 g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 29 % (Diastereomerengemisch 1:1)

- 20 Analog den obigen Beispielen wurden die in Tabelle 2 genannten Verbindungen hergestellt.

25

30

35

40

45

| Nr.  | R <sup>6</sup> | R <sup>4</sup> | R <sup>5</sup> | Y | R <sup>1</sup>   | Diastereomere | Ep. (°C) |
|------|----------------|----------------|----------------|---|------------------|---------------|----------|
| 2.37 | Methyl         | 4-Imidazolyl   | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> |               |          |
| 2.38 | Methyl         | 4-Imidazolyl   | Methyl         | O | OH               |               |          |
| 2.39 | Methyl         | 2-Pyrazolyl    | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> |               |          |
| 2.40 | Methyl         | 2-Pyrazolyl    | Methyl         | O | OH               |               |          |
| 2.41 | Benzyl         | 4-Chlorophenyl | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | 112-114  |
| 2.42 | Benzyl         | 4-Chlorophenyl | Methyl         | O | OH               |               |          |
| 2.43 | i-Propyl       | 2-Fluorophenyl | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 4:1           | 115-120  |
| 2.44 | i-Propyl       | 2-Fluorophenyl | Methyl         | O | OH               | 2:1           | 143-145  |
| 2.45 | Methyl         | 4-Fluorophenyl | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | 122-125  |
| 2.46 | Methyl         | 4-Fluorophenyl | Methyl         | O | OH               | 3:1           | 170-172  |
| 2.47 | Benzyl         | 3-Methylphenyl | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | 94- 95   |
| 2.48 | Benzyl         | 3-Methylphenyl | Methyl         | O | OH               | 1:1           | 154-156  |
| 2.49 | Methyl         | 4-Chlorophenyl | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | 125-127  |
| 2.50 | Methyl         | 4-Chlorophenyl | Methyl         | O | OH               | 5:1           | 206-207  |
| 2.51 | Methyl         | Phenyl         | Ethyl          | O | OCH <sub>3</sub> | 1:0           | 95-100   |
| 2.52 | Methyl         | Phenyl         | Ethyl          | O | OH               | 1:0           | 140-142  |
| 2.53 | Benzyl         | 4-Fluorophenyl | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | 95- 98   |
| 2.54 | Benzyl         | 4-Fluorophenyl | Methyl         | O | OH               | 4:1           | 153-154  |
| 2.55 | 4-Fluorobenzyl | Phenyl         | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:0           | 152-153  |
| 2.56 | 4-Fluorobenzyl | Phenyl         | Methyl         | O | OH               | 7:3           | 160-162  |
| 2.57 | 4-Bromobenzyl  | Phenyl         | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 9:1           | 158-160  |
| 2.58 | 4-Bromobenzyl  | Phenyl         | Methyl         | O | OH               | 1:0           | 203-204  |
| 2.59 | Benzyl         | 2-Fluorophenyl | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:0           | 129-130  |

| Nr.  | R <sup>6</sup> | R <sup>4</sup> | R <sup>5</sup> | Y | R <sup>1</sup>   | Diastereomere | Fp. (°C) |
|------|----------------|----------------|----------------|---|------------------|---------------|----------|
| 2.14 | Methyl         | 3-Methylphenyl | Methyl         | O | OH               | 1:1           | 130-132  |
| 2.15 | Methyl         | 4-Methylphenyl | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | 99-102   |
| 2.16 | Methyl         | 4-Methylphenyl | Methyl         | O | OH               | 1:1           | 145-147  |
| 2.17 | Methyl         | 4-Bromophenyl  | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:0           | 148-150  |
| 2.18 | Methyl         | 4-Bromophenyl  | Methyl         | O | OH               | 1:0           | 189-190  |
| 2.19 | Methyl         | 2-Furyl        | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> |               |          |
| 2.20 | Methyl         | 2-Furyl        | Methyl         | O | OH               |               |          |
| 2.21 | Methyl         | 3-Furyl        | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> |               |          |
| 2.22 | Methyl         | 3-Furyl        | Methyl         | O | OH               |               |          |
| 2.23 | Methyl         | 2-Thienyl      | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> |               |          |
| 2.24 | Methyl         | 2-Thienyl      | Methyl         | O | OH               |               |          |
| 2.25 | Methyl         | 2-Pyridyl      | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 2:1           | 01       |
| 2.26 | Methyl         | 2-Pyridyl      | Methyl         | O | ONa              |               | 175-176  |
| 2.27 | Methyl         | 3-Pyridyl      | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> |               |          |
| 2.28 | Methyl         | 3-Pyridyl      | Methyl         | O | OH               |               |          |
| 2.29 | Methyl         | 4-Pyridyl      | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> |               |          |
| 2.30 | Methyl         | 4-Pyridyl      | Methyl         | O | OH               |               |          |
| 2.31 | Methyl         | 3-Chlorophenyl | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> |               |          |
| 2.32 | Methyl         | 3-Chlorophenyl | Methyl         | O | OH               |               |          |
| 2.33 | Methyl         | 2-Thiazolyl    | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> |               |          |
| 2.34 | Methyl         | 2-Thiazolyl    | Methyl         | O | OH               |               |          |
| 2.35 | Methyl         | 3-Isoxazolyl   | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> |               |          |
| 2.36 | Methyl         | 3-Isoxazolyl   | Methyl         | O | OH               |               |          |

| Nr.   | R <sup>6</sup>            | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup> | Y | R <sup>1</sup>   | Diastereomere | Fp. (°C) |
|-------|---------------------------|-----------------|----------------|---|------------------|---------------|----------|
| 2.83  | 4-Chlorobenzyl            | Phenyl          | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 0:1           | 112-113  |
| 2.84  | 4-Chlorobenzyl            | Phenyl          | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 0:1           | 60- 61   |
| 2.85  | Methyl                    | Phenyl          | Ethyl          | O | OCH <sub>3</sub> | 1:3           | 125-130  |
| 2.86  | Methyl                    | Phenyl          | Ethyl          | O | OH               | 0:1           | 133-135  |
| 2.87  | Benzyl                    | 3-Methoxyphenyl | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 3:1           | 86- 87   |
| 2.88  | Benzyl                    | 3-Methoxyphenyl | Methyl         | O | OH               | 1:0           | 155      |
| 2.89  | Benzyl                    | 3-Methoxyphenyl | Methyl         | O | OH               | 0:1           | 138-140  |
| 2.90  | 2-Phenylethyl             | Phenyl          | Methyl         | O | OH               | 1:0           | 147-149  |
| 2.91  | Methyl                    | 3-Furyl         | H              | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | Oel      |
| 2.92  | Methyl                    | 3-Furyl         | H              | O | OH               | 1:1           | 131-135  |
| 2.93  | 3-CF <sub>3</sub> -benzyl | Phenyl          | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 2:1           | 151-152  |
| 2.94  | 3-CF <sub>3</sub> -benzyl | Phenyl          | Methyl         | O | OH               | 1:1           | Oel      |
| 2.95  | 2-Fluorbenzol             | Phenyl          | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 2:1           | 170-173  |
| 2.96  | 2-Fluorbenzol             | Phenyl          | Methyl         | O | OH               | 1:0           | 160-162  |
| 2.97  | 2-Fluorbenzol             | Phenyl          | Methyl         | O | OH               | 1:3           | 138-141  |
| 2.98  | 3-Fluorbenzyl             | Phenyl          | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | 81- 86   |
| 2.99  | 3-Fluorbenzyl             | Phenyl          | Methyl         | O | OH               | 4:1           | 195-197  |
| 2.100 | 3-Fluorbenzyl             | Phenyl          | Methyl         | O | ONa              | 3:1           | 250-260  |
| 2.101 | 4-Fluorbenzyl             | Phenyl          | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | 112-115  |
| 2.102 | 4-Fluorbenzyl             | Phenyl          | Methyl         | O | OH               |               |          |



| Nr.  | R <sup>6</sup> | R <sup>4</sup>    | R <sup>5</sup> | Y | R <sup>1</sup>   | Diastereomere | Fp. (°C) |
|------|----------------|-------------------|----------------|---|------------------|---------------|----------|
| 2.60 | Benzyl         | 2-Fluorophenyl    | Methyl         | O | OH               | 1:0           | 200-201  |
| 2.61 | Benzyl         | 4-Bromophenyl     | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | 78- 79   |
| 2.62 | Benzyl         | 4-Bromophenyl     | Methyl         | O | OH               | 1:1           | 156-158  |
| 2.63 | Benzyl         | 4-Methylphenyl    | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | Öl       |
| 2.64 | Benzyl         | 4-Methylphenyl    | Methyl         | O | OH               | 4:1           | 158-159  |
| 2.65 | Benzyl         | Phenyl            | Ethyl          | O | OCH <sub>3</sub> | 1:0           | 110-112  |
| 2.66 | Benzyl         | Phenyl            | Ethyl          | O | OH               | 1:0           | 92- 93   |
| 2.67 | Ethyl          | 4-Methylphenyl    | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:0           | 117-119  |
| 2.68 | Ethyl          | 4-Methylphenyl    | Methyl         | O | OH               | 1:1           | Öl       |
| 2.69 | Methyl         | 2-Furyl           | H              | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | Öl       |
| 2.70 | Methyl         | 2-Furyl           | H              | O | OH               | 1:1           | Öl       |
| 2.71 | 4-Chlorbenzyl  | Phenyl            | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:0           | 172-174  |
| 2.72 | 4-Chlorbenzyl  | Phenyl            | Methyl         | O | OH               | 1:0           | 60- 61   |
| 2.73 | 2-Butyl        | 4-Bromophenyl     | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | -             | 104-106  |
| 2.74 | 2-Butyl        | 4-Bromophenyl     | Methyl         | O | OH               | 1:0           | 153-154  |
| 2.75 | n-Propyl       | 4-Fluorophenyl    | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 9:1           | 119-120  |
| 2.76 | n-Propyl       | 4-Fluorophenyl    | Methyl         | O | OH               | 9:1           | 104-105  |
| 2.77 | Methyl         | 3-Nitrophenyl     | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | 101-102  |
| 2.78 | Methyl         | 3-Nitrophenyl     | Methyl         | O | OH               | 1:1           | 165-172  |
| 2.79 | Methyl         | 4-Trifluorophenyl | Methyl         | O | OCH <sub>3</sub> | 1:0           | 112-113  |
| 2.80 | Methyl         | 4-Trifluorophenyl | Methyl         | O | OH               | 4:1           | 68- 70   |
| 2.81 | Methyl         | 3-Thienyl         | H              | O | OCH <sub>3</sub> | 1:1           | 80- 82   |
| 2.82 | Methyl         | 3-Thienyl         | H              | O | OH               | 1:1           | Öl       |

## Anwendungsbeispiele

Die herbizide Wirkung der 3-(Het)aryl-carbonsäurederivate der  
5 allgemeinen Formel I ließ sich durch Gewächshausversuche zeigen:

Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

10

Bei Vorauflaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteilender Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

15

20 Zum Zweck der Nachauflaufanwendung werden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe 3 bis 15 cm angezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen werden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie werden  
25 erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Die Aufwandmenge für die Nachauflaufbehandlung beträgt 0,125 bzw. 0,06 kg/ha a.S.

Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 bis  
30 25°C bzw. 20 bis 35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet.

35 Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

40 Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzten sich aus folgenden Arten zusammen:

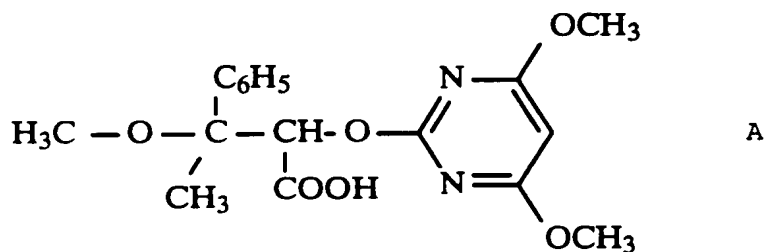
45

|    | <u>Lateinischer Name</u> | <u>Deutscher Name</u>   | <u>Abkürzung</u> |
|----|--------------------------|-------------------------|------------------|
|    | Gossypium hirsutum       | Baumwolle               | GOSHI            |
|    | Oryza sativa             | Reis                    | ORYSA            |
|    | Triticum aestivum        | Sommerweizen            | TRZAS            |
| 5  | Alopecurus myosuroides   | Ackerfuchsschwanz       | ALOMY            |
|    | Amaranthus retroflexus   | Amarant                 | AMARE            |
|    | Brachiaria platyphylla   | -                       | BRAPP            |
|    | Chenopodium album        | Weißer Gänsefuß         | CHEAL            |
|    | Sesbania exaltata        | Turibaum                | SEBEX            |
| 10 | Setaria faberii          | Große Borstenhirse      | SETFA            |
|    | Setaria viridis          | Grüne Borstenhirse      | SETVI            |
|    | Solanum nigrum           | Schwarzer Nachtschatten | SOLNI            |
|    | Veronica spp.            | Ehrenpreisarten         | VERSS            |

- 15 Die in Tabelle A zusammengestellten Ergebnisse zeigen die überlegene herbizide Wirkung sowie die bessere Selektivität der erfindungsgemäßen Verbindung Nr. 2.2 im Vergleich zu der aus EP-A 409 368 bekannten Vergleichssubstanz A

20

25



30

35

40

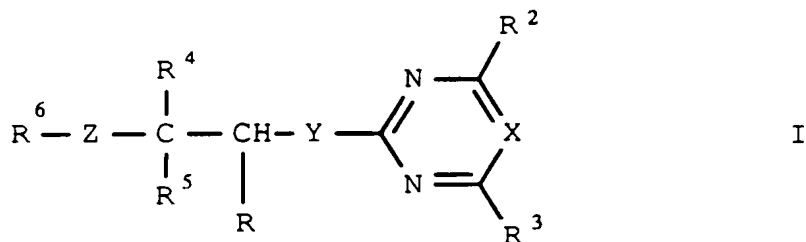
45

## Patentanprüche

## 1. 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I

5

10



15

in der R eine Formylgruppe, eine Gruppe CO<sub>2</sub>H oder einen zu COOH hydrolysierbaren Rest bedeutet und die übrigen Substituenten folgende Bedeutung haben:

20

R<sup>2</sup> Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio;

25

X Stickstoff oder CR<sup>14</sup>, wobei R<sup>14</sup> Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R<sup>3</sup> eine 3- bis 4-gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist;

30

R<sup>3</sup> Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder R<sup>3</sup> ist mit R<sup>14</sup> wie oben angegeben zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft;

35

R<sup>4</sup> Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere, insbesondere ein bis drei der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl;

40

ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher einen oder mehrere der folgenden Reste tragen kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl oder Phenyl;

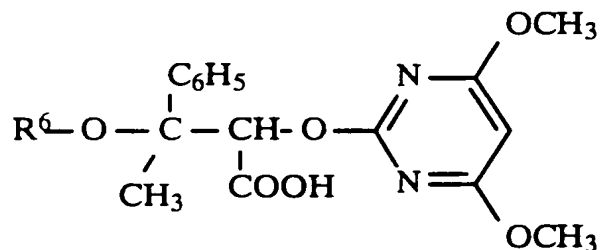
45

## Tabelle A

Beispiele zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen sowie Selektivität in der Beispielskultur Baumwolle bei Nachauflaufanwendung von 0,125 bzw. 0,06 kg a.S./ha im Gewächshaus

5

10



15 R<sup>6</sup> Benzyl CH<sub>3</sub>  
Bsp.-Nr. 2.2 A

|    | Testpflanzen | Schädigung in % |            | Schädigung in % |            |
|----|--------------|-----------------|------------|-----------------|------------|
|    |              | 0,125 kg/ha     | 0,06 kg/ha | 0,125 kg/ha     | 0,06 kg/ha |
| 20 | GOSHI        | 10              | 5          | 35              | 20         |
|    | SETFA        | 100             | 100        | 75              | 70         |
|    | SETVI        | 100             | 98         | 80              | 60         |
|    | AMARE        | 98              | 98         | 100             | 75         |
|    | SOLNI        | 100             | 100        | 98              | 90         |

25

Verbindungen Nr. 2.84, 2.16, 2.52, 2.86 und 2.25 zeigten bei Aufwandmengen von 5 kg/ha bis 0,25 kg/ha gute herbizide Wirkung. Dabei wiesen Verbindungen Nr. 2.84 und 2.16 gleichzeitig eine sehr gute Selektivität in der Beispielskultur Baumwolle auf. Darüber hinaus war Beispiel Nr. 2.16 auch in Reis selektiv. Beispiel 2.52 wurde gut von der Kulturpflanze Sommerweizen toleriert.

35

40

45

- R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioalkyl oder Phenyl;
- 5 R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können durch: Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl, 10 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenyl, ein- oder mehrfach, z.B. ein bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy;
- 15 Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;
- Z Schwefel oder Sauerstoff;
- 20 mit der Maßgabe, daß R<sup>6</sup> nicht unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, wenn R<sup>4</sup> unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig R<sup>5</sup> Methyl oder Wasserstoff bedeuten.
2. 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, in der R für eine Gruppe
- 25

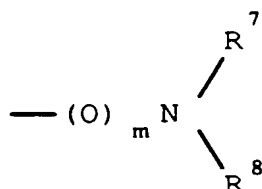


30

steht, wobei R<sup>1</sup> die folgende Bedeutung hat:

- a) Wasserstoff;
- 35 b) eine Succinylimidoxygruppe;
- c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend zwei bis drei Stickstoffatome, 40 welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:
- C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio;
- 45 d) ein Rest

38



5

10

in dem m für 0 oder 1 steht und R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup>, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoff;

15

20

25

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylcarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinylcarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxycarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxycarbonyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, ein oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio substituiertes Phenyl;

30

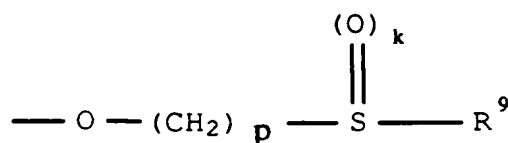
Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio;

35

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenkette mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;

e) R<sup>i</sup> ferner eine Gruppe

40



45

in der R<sup>9</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl, ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-

vii) ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio;

viii) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio;

ix) R<sup>10</sup> ferner eine Gruppe  $\text{—N}=\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{R}^{11} \\ \searrow \text{R}^{12} \end{matrix}$ , worin R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup>, die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

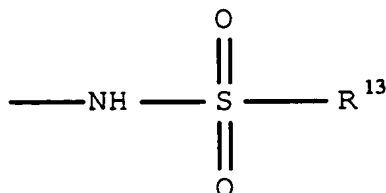
C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann:

Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio;

oder R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> bilden gemeinsam eine C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylenkette, welche ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen tragen kann;

g) oder R<sup>1</sup> bildet einen Rest



in dem R<sup>13</sup> bedeutet:



thio substituiertes Phenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl steht, p die Werte 1, 2, 3 oder 4 und k die Werte 0, 1 oder 2 annehmen;

5 f) ein Rest OR<sup>10</sup>, worin R<sup>10</sup> bedeutet:

i) Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations, das Ammoniumkation oder ein organisches Ammoniumion;

10

ii) eine C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste tragen kann;

15

iii) eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

20

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio;

25

iv) eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5-gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio;

30

35

v) eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyimino, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxyimino, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

40

vi) eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl- oder eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

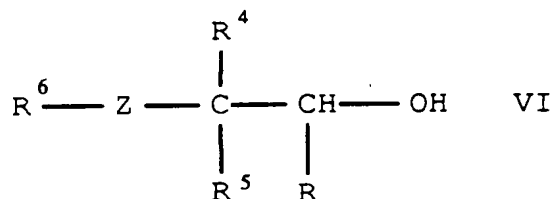
45

10. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man eine bioregulatorisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.

5

11. 3-(Het)arylcarbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI,

10

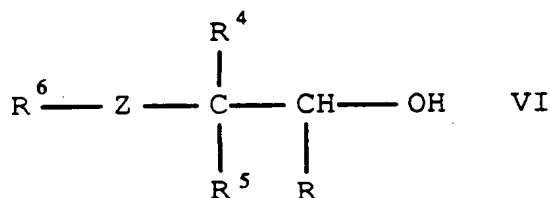


15

in der R, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

12. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)arylcarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel VI,

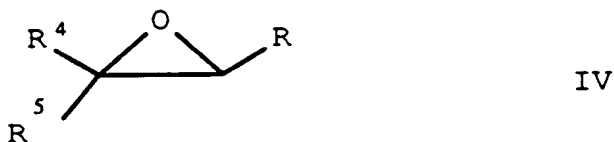
20



25

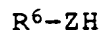
dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide der allgemeinen Formel IV,

30



35

in der R, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit Verbindungen der Formel V,



V

40

in der R<sup>6</sup> und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel und/oder unter Zusatz eines geeigneten Katalysators, zur Reaktion bringt.

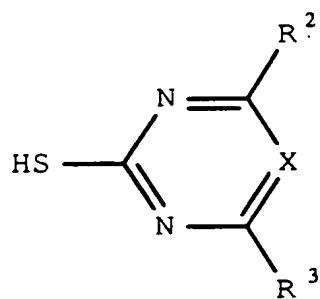
45

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

- 5 Phenyl, das durch ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio.
- 10 3. 3-Arylcarbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der R<sup>4</sup> Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, bedeutet und die restlichen Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
- 15 4. 3-Arylcarbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der Z Sauerstoff, R<sup>4</sup> Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, R<sup>5</sup> Methyl, X CH, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Methoxy bedeuten und Y, R<sup>1</sup> und R<sup>6</sup> die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
- 20 5. 3-Hetarylcarbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der R<sup>4</sup> ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat gemäß Anspruch 1 ist und die restlichen Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
- 25 6. 3-Hetarylcarbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der Z Sauerstoff, R<sup>4</sup> ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat gemäß Anspruch 1, R<sup>5</sup> Methyl, X CH, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Methoxy bedeuten und Y, R<sup>1</sup> und R<sup>6</sup> die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
- 30 7. Herbizides Mittel, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und übliche inerte Zusatzstoffe.
- 35 8. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.
- 40 9. Mittel zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und übliche inerte Zusatzstoffe.

44

5



IX

10

in der R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben,  
zur Reaktion bringt.

15

20

25

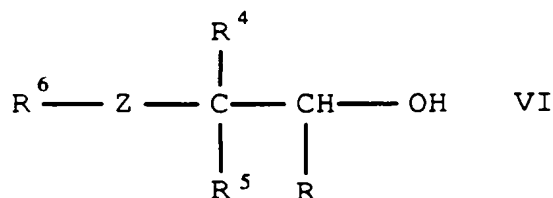
30

35

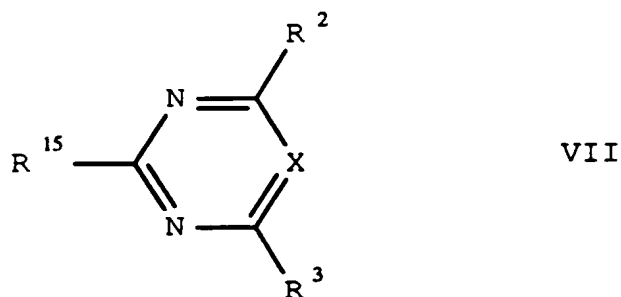
40

45

13. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)arylcabonsäurederivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei Y Sauerstoff bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Het(aryl)cabonsäure-derivate der Formel VI,

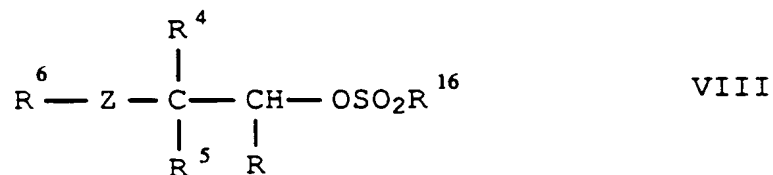


in der die Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit Pyrimidyl- oder Triazinylderivaten der allgemeinen Formel VII,



in der  $\text{R}^{15}$  Halogen oder  $\text{R}^{16}\text{SO}_2$ - bedeutet, wobei  $\text{R}^{16}$  für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Halogenalkyl oder Phenyl steht, in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base umgesetzt.

14. Verfahren zur Herstellung von 3-Het(aryl)cabonsäurederivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei Y Schwefel bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Het(aryl)cabonsäurederivate der allgemeinen Formel VIII,



in der die Substituenten die in Anspruch 12 angegebene Bedeutung haben, mit Pyrimidyl- oder Triazinylthiolen der allgemeinen Formel IX,

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

|  |   |   |
|--|---|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts<br><b>0050/43997</b> | <b>WEITERES<br/>VORGEHEN</b>  | siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen<br>Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit<br>zutreffend, nachstehender Punkt 5 |
| Internationales Aktenzeichen<br><b>PCT/EP 94/01141</b>       | Internationales Anmeldedatum<br>( Tag/Monat/Jahr )<br><b>13/04/94</b> | (Frühestes) Prioritätsdatum ( Tag/Monat/Jahr )<br><b>23/04/93</b>   |
| Anmelder<br><br><b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>        |   |   |

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
2. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).
3. ☐ In der internationalen Anmeldung ist ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt,
  - ☐ das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde.
  - ☐ das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde,
    - ☐ dem jedoch keine Erklärung beigelegt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.
  - ☐ das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung
  - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
  - ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt.
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung
  - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
  - ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:  
Abb. Nr. \_\_\_\_\_
  - ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen
  - ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
  - ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 5 C07D239/60 C07D251/30 C07D409/12 C07D401/12 C07D405/12  
A01N43/54 A01N43/66 C07C69/734

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| 9 X        | BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN<br>Bd. 49, Nr. 1, Januar 1976, TOKYO JP<br>Seiten 341 - 342<br>VO VAN CHUNG ET AL 'Photochemical reaction<br>of ethyl 3-methyl-3-phenylglycidate in<br>methanol and ether solvents'<br>siehe das ganze Dokument<br>---                             | 11,12              |
| 10 X       | AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL CHEMISTRY<br>Bd. 40, Nr. 5, Mai 1976, TOKYO JP<br>Seiten 993 - 1000<br>KATSURA KOGURE ET AL 'On the<br>stereochemistry of ring opening of<br>beta-aryl-beta methylglycidic ester by<br>acids'<br>siehe Seite 995, 999, Verbindungen 12a und<br>12b<br>---<br>-/- | 11,12              |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \* A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \* E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \* L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \* O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \* P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* &\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juli 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18. 07. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Henry, J

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| X         | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 85, no. 5,<br>2. August 1976, Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 32649q,<br>Seite 364 ;<br>siehe Zusammenfassung<br>& JP,A,7 604 135 (HASEGAWA CO LTD) 14.<br>Januar 1976<br>---  | 11,12              |
| ( ( X     | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 13,<br>27. September 1993, Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 139254e,<br>Seite 883 ;<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Zusammenfassung<br>& JP,A,04 356 470 (UBE INDUSTRIES LTD) 10.<br>Dezember 1992<br>--- | 1-12               |
| ( 2 A     | EP,A,0 481 512 (UBE INDUSTRIES LTD) 22.<br>April 1992<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche<br>= US 5178 663<br>---  | 1-10               |
| 13 A      | EP,A,0 409 368 (SCHERING<br>AKTIENGESELLSCHAFT) 23. Januar 1991<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche<br>= US 5270 289<br>---  | 1-10               |
| 14 A      | EP,A,0 517 215 (UBE INDUSTRIES LTD) 9.<br>Dezember 1992<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche<br>CN 1067 657<br>-----  | 1-10               |



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PO EP 94/01141

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |         | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|---------|-------------------------------|
| JP-A-7604135                                       |                               | KEINE                             |         |                               |
| JP-A-04356470                                      | 10-12-92                      | KEINE                             |         |                               |
| EP-A-0481512                                       | 22-04-92                      | AU-A-                             | 8597791 | 30-04-92                      |
|  |                               | JP-A-                             | 5125058 | 21-05-93                      |
|  |                               | US-A-                             | 5178663 | 12-01-93                      |
| EP-A-0409368                                       | 23-01-91                      | DE-A-                             | 3924259 | 31-01-91                      |
|  |                               | DE-A-                             | 4009481 | 26-09-91                      |
|  |                               | AU-B-                             | 638261  | 24-06-93                      |
|  |                               | AU-A-                             | 5909690 | 24-01-91                      |
|  |                               | CA-A-                             | 2021486 | 20-01-91                      |
|  |                               | CN-A-                             | 1048852 | 30-01-91                      |
|  |                               | EP-A-                             | 0409369 | 23-01-91                      |
|  |                               | JP-A-                             | 3135963 | 10-06-91                      |
|  |                               | US-A-                             | 5270289 | 14-12-93                      |
| EP-A-0517215                                       | 09-12-92                      | JP-A-                             | 4360887 | 14-12-92                      |
|  |                               | CN-A-                             | 1067651 | 06-01-93                      |
|  |                               | JP-A-                             | 5148242 | 15-06-93                      |
|  |                               | JP-A-                             | 5148245 | 15-06-93                      |
|  |                               | JP-A-                             | 5208962 | 20-08-93                      |

16

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

REC'D 18 JUL 1995

WIPO PCT

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

|  |  |   |
|--|--|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts<br><b>0050/43997</b>   | WEITERES<br>VORGEHEN<br>siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen<br>vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416) |   |
| Internationales Aktenzeichen<br><b>PCT/EP 94/ 01141</b>  | Internationales Anmeldedatum<br>(Tag/Monat/Jahr)<br><b>13/04/1994</b>  | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)<br><b>23/04/1993</b> |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK<br><br><b>C07D239/60</b> |  |   |
| Anmelder<br><br><b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>  |  |   |

1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.


2. Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT)

Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

|  |   |
|--|---|
| Datum der Einreichung des Antrags<br><br><b>13/08/1994</b>   | Datum der Fertigstellung dieses Berichts<br><br><b>18.07.95</b>                                     |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde<br><br> Europäisches Patentamt<br>D-80298 München<br>Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d<br>Fax: (+49-89) 2399-4465 | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br><div style="text-align: right;"><i>W. F. Deuten</i></div> Tel. |

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.)

☐ der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung.

☒ der Beschreibung, Seite/n 1-35 \_\_\_\_\_, in der ursprünglich eingereichten Fassung.  
Seite/n \_\_\_\_\_, eingereicht mit dem Antrag.  
Seite/n \_\_\_\_\_, eingereicht mit Schreiben vom \_\_\_\_\_  
Seite/n \_\_\_\_\_, eingereicht mit Schreiben vom \_\_\_\_\_

☒ der Ansprüche, Nr. 1-9, 13, 14 \_\_\_\_\_, in der ursprünglich eingereichten Fassung.  
Nr. \_\_\_\_\_, in der nach Artikel 19 geänderten Fassung.  
Nr. \_\_\_\_\_, eingereicht mit dem Antrag.  
Nr. 10, 11, 12 \_\_\_\_\_, eingereicht mit Schreiben vom 22/02/95.  
Nr. \_\_\_\_\_, eingereicht mit Schreiben vom \_\_\_\_\_

☐ der Zeichnungen, Blatt/Abb. \_\_\_\_\_, in der ursprünglich eingereichten Fassung.  
Blatt/Abb. \_\_\_\_\_, eingereicht mit dem Antrag.  
Blatt/Abb. \_\_\_\_\_, eingereicht mit Schreiben vom \_\_\_\_\_  
Blatt/Abb. \_\_\_\_\_, eingereicht mit Schreiben vom \_\_\_\_\_

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

☐ Beschreibung: Seite \_\_\_\_\_  
☐ Ansprüche: Nr. \_\_\_\_\_  
☐ Zeichnungen: Blatt/Abb. \_\_\_\_\_

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erläuterungen zur Stützung dieser Feststellung

## 1. FESTSTELLUNG

|                           |                           |      |
|---------------------------|---------------------------|------|
| Neuheit                   | Ansprüche 1-14 _____      | JA   |
|                           | Ansprüche _____           | NEIN |
| Erfinderische Tätigkeit   | Ansprüche 5, 6 _____      | JA   |
|                           | Ansprüche 1-4, 7-14 _____ | NEIN |
| Gewerbliche Anwendbarkeit | Ansprüche 1-14 _____      | JA   |
|                           | Ansprüche _____           | NEIN |

## 2. UNTERLAGEN UND ERLÄUTERUNGEN

Die folgenden im Recherchenbericht zitierten Dokumente sind in diesem Bericht berücksichtigt worden:

- D1= BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, Bd. 49, Nr. 1, Januar 1976, Seiten 341-342  
D2= AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL CHEMISTRY, Bd. 40, Nr. 5, Mai 1976, Seiten 993-1000  
D3= CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 85, no. 5, 2. August 1976, abstract no. 32649q, Seite 364; & JP,A,7 604 135  
D4= CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 13, 27. September 1993, 139254e, Seite 883; & JP,A,04 356 470  
D5= EP,A,0 481 512  
D6= EP,A,0 409 368  
D7= EP,A,0 517 215

Neuheit

Anspruch 1

Verbindungen der Formel I unterscheiden sich von den Verbindungen aus D4, D5 und D7 durch die Gruppe  $R^4$ .

D6 unterscheidet sich von Verbindungen der Formel I durch den "Disclaimer"

Verbindungen der Formel (VI) sind neu gegenüber aus D1-D3 bekannten Verbindungen aufgrund des Disclaimer und gegenüber Verbindungen aus D4 durch den Rest  $R^4$ .

Die Ansprüche scheinen deshalb neu zu sein.

#### **Erfinderische Tätigkeit**

D6 wird als nächstliegender Stand der Technik angesehen, da dieses Dokument sehr ähnliche herbizid wirksame Verbindungen offenbart. Die vorliegende Anmeldung unterscheidet sich von dem Gegenstand von D1 nur durch den "Disclaimer", daß  $R^5$  unsubstituiertes  $C_1-C_4$  Alkyl bedeutet wenn  $R^4$  unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig  $R^5$  Methyl oder Wasserstoff bedeuten.

Aufgrund des geringfügigen Strukturunterschieds zwischen den Verbindungen der Anmeldung und den in D6 offenbarten sind dürften sich dem Fachman die anmeldungsgemäßen Homologen als naheliegende Alternative zu den Verbindungen aus D6 anbieten.

Die der Anmeldung zugrundeliegende Aufgabe wäre somit so zu formulieren, daß es gilt, weitere Carbonsäurederivate bereitzustellen, die sich gegenüber nächstvergleichbaren Verbindungen des Standes der Technik als überraschend besser erweisen.

Der Anmelder hat Vergleichsversuche auf Seiten 33-35 der

Beschreibung beschrieben.

Die Anmeldungsverbindung (2.2) unterscheidet sich von der Vergleichssubstanz aus D6 nur dadurch, daß die Gruppe  $R^6$  eine Benzylgruppe darstellt.

Diese Vergleichsversuche zeigen eine Erfinderische Tätigkeit für einen Teil der beanspruchten Verbindungen.

Mit dem Brief vom 22/02/1995 hat der Anmelder weitere Vergleichsversuche eingereicht. Diese Vergleichsversuche zeigen eine Erfinderische Tätigkeit für Verbindungen der Formel (I) in denen  $R^4$  ein fünf- oder sechsgliedriger Heteromat ... darstellt. Deshalb sind Ansprüche 5 und 6 als erfinderisch anzusehen.

Die Vergleichsversuche sind jedoch nicht repräsentativ für die ganze Breite des Anspruchs 1, da dies Verbindungen umfaßt, die andere Unterscheidungsmerkmale besitzen.

Es scheint keine Erfinderische Tätigkeit für Ansprüche 1-4, 7-14 vorzuliegen.

---

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

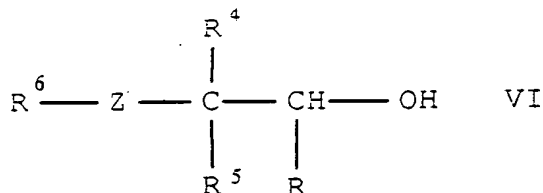
---

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

Die Dokumente D1-D4 wurden in der Beschreibung nicht angegeben; auch der darin enthaltene einschlägige Stand der Technik wurde nicht kurz umrissen. Die Erfordernisse der Regel 5.1(a)(ii) PCT sind somit nicht erfüllt.

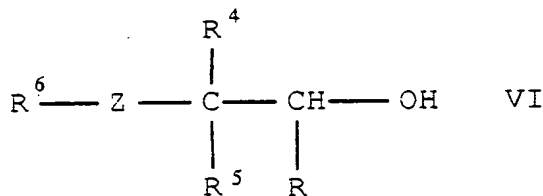
10. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man eine bioregulatorisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.

11. 3-(Het)arylcarbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI,

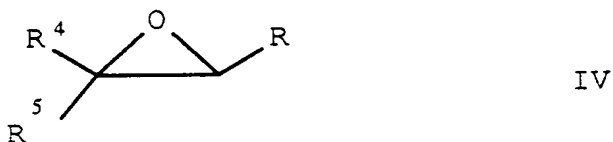


in der R, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben mit der Maßgabe, daß R<sup>6</sup> nicht unsubstituiertes Alkyl bedeutet, wenn R<sup>4</sup> unsubstituiertes Phenyl oder 4-Isobutylphenyl, Z Sauerstoff und R<sup>5</sup> gleichzeitig Methyl oder Wasserstoff bedeutet.

12. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)arylcarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel VI,



dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide der allgemeinen Formel IV,



in der R, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit Verbindungen der Formel V,



in der R<sup>6</sup> und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben mit der Maßgabe, daß R<sup>6</sup> nicht unsubstituiertes Alkyl bedeutet, wenn R<sup>4</sup> unsubstituiertes Phenyl oder 4-Isobutylphenyl, Z Sauerstoff und R<sup>5</sup> gleichzeitig Methyl oder Wasserstoff bedeutet, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel und/oder unter Zusatz eines geeigneten Katalysators, zur Reaktion bringt.

GEÄNDERTES BLATT



## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 5 C07D239/60 C07D251/30 C07D409/12 C07D401/12 C07D405/12  
A01N43/54 A01N43/66 C07C69/734

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN<br>Bd. 49, Nr. 1, Januar 1976, TOKYO JP<br>Seiten 341 - 342<br>VO VAN CHUNG ET AL 'Photochemical reaction of ethyl 3-methyl-3-phenylglycidate in methanol and ether solvents'<br>siehe das ganze Dokument<br>---                        | 11,12              |
| X          | AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL CHEMISTRY<br>Bd. 40, Nr. 5, Mai 1976, TOKYO JP<br>Seiten 993 - 1000<br>KATSURA KOGURE ET AL 'On the stereochemistry of ring opening of beta-aryl-beta methylglycidic ester by acids'<br>siehe Seite 995, 999, Verbindungen 12a und 12b<br>---<br>-/-- | 11,12              |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juli 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18. 07. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Henry, J

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                    |
|--|---|--------------------|
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| X  | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 85, no. 5,<br>2. August 1976, Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 32649q,<br>Seite 364 ;<br>siehe Zusammenfassung<br>& JP,A,7 604 135 (HASEGAWA CO LTD) 14.<br>Januar 1976<br>---  | 11,12              |
| X  | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 13,<br>27. September 1993, Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 139254e,<br>Seite 883 ;<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Zusammenfassung<br>& JP,A,04 356 470 (UBE INDUSTRIES LTD) 10.<br>Dezember 1992<br>--- | 1-12               |
| A  | EP,A,0 481 512 (UBE INDUSTRIES LTD) 22.<br>April 1992<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche<br>---   | 1-10               |
| A  | EP,A,0 409 368 (SCHERING<br>AKTIENGESELLSCHAFT) 23. Januar 1991<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche<br>---   | 1-10               |
| A  | EP,A,0 517 215 (UBE INDUSTRIES LTD) 9.<br>Dezember 1992<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche<br>-----   | 1-10               |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/94/01141

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date  |
|---|---------------------|--|--|
| JP-A-7604135                              |                     | NONE   |  |
| JP-A-04356470                             | 10-12-92            | NONE   |  |
| EP-A-0481512                              | 22-04-92            | AU-A- 8597791<br>JP-A- 5125058<br>US-A- 5178663  | 30-04-92<br>21-05-93<br>12-01-93   |
| EP-A-0409368                              | 23-01-91            | DE-A- 3924259<br>DE-A- 4009481<br>AU-B- 638261<br>AU-A- 5909690<br>CA-A- 2021486<br>CN-A- 1048852<br>EP-A- 0409369<br>JP-A- 3135963<br>US-A- 5270289 | 31-01-91<br>26-09-91<br>24-06-93<br>24-01-91<br>20-01-91<br>30-01-91<br>23-01-91<br>10-06-91<br>14-12-93 |
| EP-A-0517215                              | 09-12-92            | JP-A- 4360887<br>CN-A- 1067651<br>JP-A- 5148242<br>JP-A- 5148245<br>JP-A- 5208962  | 14-12-92<br>06-01-93<br>15-06-93<br>15-06-93<br>20-08-93   |

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 5 C07D239/60 C07D251/30 C07D409/12 C07D401/12 C07D405/12  
A01N43/54 A01N43/66 C07C69/734

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN<br>Bd. 49, Nr. 1, Januar 1976, TOKYO JP<br>Seiten 341 - 342<br>VO VAN CHUNG ET AL 'Photochemical reaction<br>of ethyl 3-methyl-3-phenylglycidate in<br>methanol and ether solvents'<br>siehe das ganze Dokument<br>---                              | 11,12              |
| X          | AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL CHEMISTRY<br>Bd. 40, Nr. 5, Mai 1976, TOKYO JP<br>Seiten 993 - 1000<br>KATSURA KOGURE ET AL 'On the<br>stereochemistry of ring opening of<br>beta-aryl-beta methylglycidic ester by<br>acids'<br>siehe Seite 995, 999, Verbindungen 12a und<br>12b<br>---<br>-/-- | 11,12              |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juli 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18. 07. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Henry, J

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| X         | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 85, no. 5,<br>2. August 1976, Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 32649q,<br>Seite 364 ;<br>siehe Zusammenfassung<br>& JP,A,7 604 135 (HASEGAWA CO LTD) 14.<br>Januar 1976<br>---  | 11,12              |
| X         | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 13,<br>27. September 1993, Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 139254e,<br>Seite 883 ;<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Zusammenfassung<br>& JP,A,04 356 470 (UBE INDUSTRIES LTD) 10.<br>Dezember 1992<br>--- | 1-12               |
| A         | EP,A,0 481 512 (UBE INDUSTRIES LTD) 22.<br>April 1992<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche<br>---   | 1-10               |
| A         | EP,A,0 409 368 (SCHERING<br>AKTIENGESELLSCHAFT) 23. Januar 1991<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche<br>---   | 1-10               |
| A         | EP,A,0 517 215 (UBE INDUSTRIES LTD) 9.<br>Dezember 1992<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche<br>-----   | 1-10               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01141

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| JP-A-7604135  |                               | KEINE                             |                               |
| JP-A-04356470                                       | 10-12-92                      | KEINE                             |                               |
| EP-A-0481512  | 22-04-92                      | AU-A- 8597791                     | 30-04-92                      |
|   |                               | JP-A- 5125058                     | 21-05-93                      |
|   |                               | US-A- 5178663                     | 12-01-93                      |
| EP-A-0409368  | 23-01-91                      | DE-A- 3924259                     | 31-01-91                      |
|   |                               | DE-A- 4009481                     | 26-09-91                      |
|   |                               | AU-B- 638261                      | 24-06-93                      |
|   |                               | AU-A- 5909690                     | 24-01-91                      |
|   |                               | CA-A- 2021486                     | 20-01-91                      |
|   |                               | CN-A- 1048852                     | 30-01-91                      |
|   |                               | EP-A- 0409369                     | 23-01-91                      |
|   |                               | JP-A- 3135963                     | 10-06-91                      |
|   |                               | US-A- 5270289                     | 14-12-93                      |
| EP-A-0517215  | 09-12-92                      | JP-A- 4360887                     | 14-12-92                      |
|   |                               | CN-A- 1067651                     | 06-01-93                      |
|   |                               | JP-A- 5148242                     | 15-06-93                      |
|   |                               | JP-A- 5148245                     | 15-06-93                      |
|   |                               | JP-A- 5208962                     | 20-08-93                      |

VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUS DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

|  |  |   |
|--|--|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts<br><b>0050/43997</b>   | WEITERES<br>VORGEHEN<br>siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen<br>vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416) |   |
| Internationales Aktenzeichen<br><b>PCT/EP 94/ 01141</b>  | Internationales Anmeldedatum<br>(Tag/Monat/Jahr)<br><b>13/04/1994</b>  | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)<br><b>23/04/1993</b> |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK<br><b>C07D239/60</b> |  |   |
| Anmelder<br><b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>  |  |   |

1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.


2. Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT)

Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

|  |   |
|--|---|
| Datum der Einreichung des Antrags<br><b>13/08/1994</b>   | Datum der Fertigstellung dieses Berichts<br><b>14. 07. 95</b> |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde<br> Europäisches Patentamt<br>D-80298 München<br>Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d<br>Fax: (+49-89) 2399-4465 | Bevollmächtigter Bediensteter<br><b>W. R. Deuten</b><br>Tel.  |